یونٹ

9

کوآرڈینیشن مرکبات
(Coordination Compounds)

مقاصد

اس اکائی کا مطالعہ کرنے کے بعد آپ اس قابل ہو جائیں گے کہ

- کوآرڈینیشن مرکبات کے ورنر اصول کے مفروضات کی اہمیت کو سمجھ سکیں۔
- کوآرڈینیشن ہستی، مرکزی ایٹم/آین، لگند (Ligand)، کوآرڈینیشن نمبر، کوآرڈینیشن اسفیئر، کوآرڈینیشن پالی ہیڈرن، تکسیری عدد، ہوموليپٹک اور ہیٹرو ليپٹک جیسی اصطلاحات کے معنی جان سکیں۔
- کوآرڈینیشن مرکبات کے تسمیہ کے قاعدے سیکھ سکیں۔
- سالماتی کوآرڈینیشن مرکبات کے فارمولے اور نام لکھ سکیں۔
- کوآرڈینیشن مرکبات میں مختلف قسم کی آئسومیرزم کی تعریف بیان کرسکیں۔
- ویلنس بانڈ اور کرسٹل فیلڈ تھیوری کی بنیاد پر کوآرڈینیشن مرکبات میں بندش کی نوعیت کو سمجھ سکیں۔
- ہماری روز مرہ کی زندگی میں کوآرڈینیشن مرکبات کی اہمیت اور اطلاق کو سمجھ سکیں۔

کوآرڈینیشن مرکبات جدید غیر نامیاتی اور حیاتیاتی غیر نامیاتی کیمسٹری نیز کیمیائی صنعت کی ریڑھ کی ہڈی ہیں۔

گذشتہ اکائی میں ہم نے سیکھا ہے کہ عبوری دھاتیں بڑی تعداد میں کمپلیکس مرکبات کی تشکیل کرتی ہیں جن میں دھاتی ایٹم این آینوں یا تعدیلی سالمات کی ایک بڑی تعداد سے الیکٹران کی ساجھے داری کی وجہ سے بندھے ہوتے ہیں۔ جدید اصطلاح میں اس قسم کے مرکبات کوآرڈی نیشن مرکبات کہلاتے ہیں۔ کوآرڈی نیشن مرکبات کی کیمسٹری جدید غیر نامیاتی کیمسٹری کا ایک اہم مبارزاتی شعبہ ہے۔ کیمیائی بندش اور سالماتی ساخت کے نئے تصورات نے حیاتیاتی نظام کے جاندار اجزا کے افعال کی مکمل جانکاری فراہم کی ہے۔ کلوروفل، ہیموگلوبن اور وٹامن B_{12} بالترتیب میگنیشیم، آئرن اور کوبالٹ کے کوآرڈی نیشن مرکبات ہیں۔ فلز کاری کے مختلف عملوں، صنعتی وسیط اور تجزیاتی ریجنٹ میں کوآرڈی نیشن مرکبات کا استعمال ہوتا ہے۔ برقی ملمع کاری (Electroplating)، کپڑوں کی رنگائی اور ادویاتی کیمیا میں بھی کوآرڈی نیشن مرکبات کے متعدد استعمال ہیں۔

9.1 کوآرڈینیشن مرکبات کا ورنر نظریہ (Werner's Theory of Coordination Compounds)

سب سے پہلے سوئس کیمیا داں الفریڈ ورنر (1866-1919) نے کوآرڈینیشن مرکبات کی ساختوں کے متعلق اپنے خیالات پیش کیے۔ انھوں نے متعدد کوآرڈی نیشن مرکبات کی تشکیل کی اور سادہ تجرباتی تکنیکوں کی مدد سے ان کے طبیعاتی اور کیمیائی طرز عمل کا مطالعہ کیا۔ ورنر نے دھاتی آین کے لیے پرائمری گرفت (Primary Valence) اور سیکنڈری گرفت (Secondary Valence) کا تصور پیش کیا۔ $CrCl_3$، $CoCl_2$ یا $PdCl_2$ جیسے بائنری مرکبات کی پرائمری گرفت بالترتیب 3، 2 اور 2 ہوتی ہے۔ کوبالٹ (iii) کلورائڈ کے امونیا کے ساتھ بننے والے مرکبات کے سلسلہ میں یہ پایا گیا ہے کہ ان کے عام درجۂ حرارت پر ان کے محلول میں سلور نائٹریٹ کی وافر مقدار ملانے میں کچھ کلورائڈ آین AgCl کی شکل میں ترتیب ہو جاتے ہیں اور کچھ محلول میں ہی رہ جاتے ہیں۔

1 mol	پیلا $CoCl_3.6NH_3$	دیتا ہے	3 mol AgCl
1 mol	بینگنی $CoCl_3.5NH_3$	دیتا ہے	2 mol AgCl
1 mol	ہرا $CoCl_3.4NH_3$	دیتا ہے	1 mol AgCl
1 mol	بنفشی $CoCl_3.4NH_3$	دیتا ہے	1 mol AgCl

مذکورہ بالا مشاہدات اور محلول میں ایصالیت کی پیمائش کے نتائج کو مندرجہ ذیل نکات کی بنیاد پر سمجھایا جاسکتا ہے۔ اگر (i) تعامل کے دوران کل ملا کر چھ گروپ (کلورائڈ آین یا امونیا سالمات یا دونوں) کوبالٹ آین سے جڑے رہیں اور (ii) مرکبات کی فارمولہ سازی جدول 9.1 کے مطابق کی جائے، جن میں بڑے بریکٹ میں دکھائے گئے ایٹم ایک واحد ہستی کی تشکیل کرتے ہیں جو کہ تعامل کے حالات میں تحلیل نہیں ہوتے۔ ورنر نے دھاتی آین سے جڑے ان گروپوں کی تعداد کو سیکنڈری گرفت کا نام دیا۔ ان سبھی مثالوں میں سیکنڈری گرفت 6 ہے۔

جدول 9.1 کوبالٹ (iii) کلورائڈ۔امونیا کمپلیکس کی فارمولہ سازی

Solutionnducivity corresponds to	فارمولہ	رنگ
1:3 الیکٹرولائٹ	$[Co(NH_3)_6]^{3+}3Cl^-$	پیلا
1:2 الیکٹرولائٹ	$[CoCl(NH_3)_5]^{2+}2Cl^-$	بینگنی
1:1 الیکٹرولائٹ	$[CoCl_2(NH_3)_4]^+Cl^-$	ہرا
1:1 الیکٹرولائٹ	$[CoCl_2(NH_3)_4]^+Cl^-$	بنفشی

نوٹ کیجیے کہ جدول 9.1 میں آخری دو مرکبات کے نسبتی فارمولے یکساں ہیں $CoCl_3.4NH_3$ لیکن خصوصیات مختلف ہیں۔ اس قسم کے مرکبات آئسومر (Isomer) کہلاتے ہیں۔ ورنر نے 1898 میں کوآرڈینیشن مرکبات کا نظریہ پیش کیا۔ اہم تصورات ذیل میں دیے گئے ہیں۔

1۔ کوآرڈینیشن مرکبات میں دھاتیں دو قسم کی گرفت ظاہر کرتی ہیں پرائمری اور سیکنڈری

2۔ پرائمری گرفتیں عام طور سے آینی ہوتی ہیں اور منفی آینوں سے مطمئن رہتی ہیں۔

3۔ سیکنڈری گرفتیں غیر آینی ہوتی ہیں۔ یہ تعدیلی سالمات یا منفی آینوں سے مطمئن رہتی ہیں۔ سیکنڈری گرفت کوآرڈینیشن نمبر کے مساوی ہوتی ہے اور اس کی قدر کسی دھات کے لیے مقرر ہوتی ہے۔

4۔ دھات سے سیکنڈری گرفت کے ذریعہ بندھے ہوئے آین ر گروپ مختلف کوآرڈینیشن نمبر کے نظیری مخصوص طریقے سے مرتب ہوتے ہیں۔

جدید فارمولہ سازی میں اس قسم کی مکانی ترتیب (Spatial Arrangements) کوآرڈینیشن پالی ہیڈرا کہلاتی ہے۔ مربع بریکٹ میں لکھی اسپیشز کوآرڈینیشن ہستیاں یا کمپلیکس کہلاتی ہیں اور مربع بریکٹ کے باہر لکھے آین کاؤنٹر آین کہلاتے ہیں۔

اس نے یہ بھی تصور پیش کیا ہے کہ عبوری دھاتوں کے کوآرڈینیشن مرکبات میں عام طور سے آکٹا ہیڈرل، ٹیٹرا ہیڈرل اور اسکوائر پلینر جیومیٹریائی شکلیں پائی جاتی ہیں۔ اس طرح $[Co(NH_3)_6]^{3+}$، $[CoCl(NH_3)_5]^{2+}$ اور $[CoCl_2(NH_3)_4]^+$ آکٹا ہیڈرل ہستیاں ہیں جب کہ $[Ni(CO)_4]$ اور $[PtCl_4]^{2-}$ بالترتیب ٹیٹرا ہیڈرل اور اسکوائر پلینر ہستیاں ہیں۔

مثال 9.1 آبی محلولوں میں کیے گیے مندرجہ ذیل مشاہدات کی بنیاد پر مندرجہ ذیل مرکبات میں سیکنڈری گرفت بتائیے۔

	فارمولہ	وافر مقدار میں $AgNO_3$ ملانے پر فی مول مرکب سے ترسیب ہونے والے AgCl کے مولوں کی تعداد
(i)	$PdCl_2.4NH_3$	2
(ii)	$NiCl_2.6H_2O$	2
(iii)	$0PtCl_4.2HCl$	0
(iv)	$CoCl_3.4NH_3$	1
(v)	$PtCl_2.2NH_3$	0

حل

(i) سیکنڈری 4 (ii) سیکنڈری 6

(iii) سیکنڈری 6 (iv) سیکنڈری 6 (v) سیکنڈری 4

دوھرے نمک اور کمپلیکس کے درمیان فرق (Difference between a double Salt and a Complex)

دوہرے نمک اور کمپلیس دونوں ہی دو یا دو سے زیادہ مستحکم مرکبات کے تناسب پیمائی اتحاد کے نتیجے میں بنتے ہیں۔ حالانکہ یہ اس حقیقت کی بنیاد پر ایک دوسرے سے مختلف ہیں کہ کارنیلائٹ $KCl.MgCl_2.6H_2O$، موہر نمک $FeSO_4.(NH_4)2SO_4.6H_2O$، پوٹاش ایلم (پھٹکری) $KAl(SO_4)_2.12H_2O$ وغیرہ جیسے دوہرے نمک پانی میں حل ہوکر مکمل طور سے آینوں میں تحلیل ہوجاتے ہیں۔ تاہم $K_4Fe(CN)_6$ کا $[Fe(CN)_6]^{4-}$ کا کمپلیکس آین Fe^{2+} اور CN^- میں تحلیل نہیں ہوتا۔

(1866-1919)

ورنر کی پیدائش 12 دسمبر 1866 میں ایلسیس کی فرانسیسی ریاست کی ایک چھوٹی سی برادری مل ہاؤس (Mul House) میں ہوئی۔ انھوں نے کیمسٹری کا مطالعہ کارل سہ ہے (جرمنی) میں شروع کیا اور زیورخ (سوئزرلینڈ) میں جاری رہا جہاں انھوں نے 1890 میں ڈاکٹریٹ کے اپنے مطالعے میں کچھ نائٹروجن پر مشتمل کاربن کے مرکبات کی خصوصیات میں فرق کو آئسومیرزم کی بنیاد پر واضح کیا۔ انھوں نے وانٹ ہاف کے ٹیٹرا ہیڈرل کاربن ایٹم کے نظریہ میں اصلاح کرکے نائٹروجن کے لیے اس کی توسیع کی۔ طبیعی پیائشوں کی بنیاد پر ورنر نے کمپلیکس مرکبات کے درمیان بھری اور برقی فرق کو ظاہر کیا۔ درحقیقت ورنر ہی وہ پہلا شخص تھا جس نے کچھ مخصوص کوآرڈینیشن مرکبات میں آپٹکل ایکٹیویٹی کی کھوج کی۔

وہ 1895 میں 29 برس کی عمر میں ہی زیورخ کے Thechinsche Hochsechule میں پروفیسر بن گئے تھے۔ الفریڈ ورنر ایک کیمیاداں اور ماہر تعلیم تھے۔ ان کے کمالات میں کوآرڈینیشن مرکبات کے نظریہ کا ارتقا شامل ہے۔ یہ نظریہ جس میں ورنر نے ایٹموں اور سالمات کے درمیان بندش کے بارے میں انقلابی تصورات پیش کیے، صرف تین برس کے وقفہ (1890-1893) میں پیش کیا۔ انھوں نے اپنی زندگی کا باقی وقت اپنے لیے تصورات کی توثیق کے لیے تجرباتی حمایت جمع کرنے میں خرچ کیا۔ ورنر پہلے سوئز کیمیا داں تھے جنھیں کوآرڈینیشن تھیوری اور ایٹموں کے درمیان بندش پر کیے گئے کام کے لیے 1913 میں نوبل انعام سے نوازا گیا۔

9.2 کوآرڈینیشن مرکبات سے متعلق کچھ اہم ارکان کی تعریفیں

(a) **کوآرڈینیشن ہستی** (Coordination Entity)

مرکزی دھاتی ایٹم یا آین سے کسی مقررہ تعداد میں جڑے ہوئے آین یا سالمات مل کر کوآرڈینیشن ہستی کی تشکیل کرتے ہیں۔ مثال کے طور پر $[CoCl_3(NH_3)_3]$ ایک کوآرڈینیشن ہستی ہے جس میں کوبالٹ آین تین امونیا سالمات اور تین کلورائڈ آینوں سے گھرا ہوا ہے۔ دیگر مثالیں ہیں $[Ni(CO)_4]$, $[PtCl_2(NH_3)_2]$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

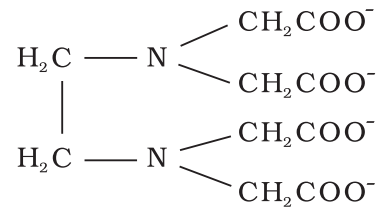
(b) **مرکزی ایٹم/آین** (Central Atom/Ion)

کوآرڈینیشن ہستی میں وہ ایٹم/آین ہیں جس کے چاروں طرف آینوں/گروپوں کی ایک مقررہ تعداد ایک متعین جیومیٹریائی ترتیب میں موجود ہوتی ہے، مرکزی ایٹم یا آین کہلاتا ہے۔ مثال کے طور پر کوآرڈینیشن ہستیوں $[NiCl_2(H_2O)_4]$, $[CoCl(NH_3)_5]^{2+}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ are Ni^{2+}, Co^{3+} and Fe^{3+}, میں مرکزی ایٹم/آین بالترتیب Ni^{2+}, Co^{3+} اور Fe^{3+} ہیں۔ یہ مرکزی ایٹم/آین لوئس ایسڈ بھی کہلاتے ہیں۔

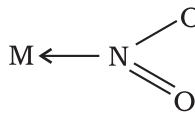
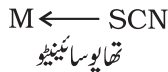
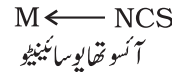
(c) **لیگند** (Ligands)

کوآرڈینیشن ہستی میں مرکزی ایٹم یا آین سے منسلک آین یا سالمات لیگند کہلاتے ہیں۔ یہ سادہ آین ہوسکتے ہیں جیسے Cl^-، چھوٹے سالمات ہوسکتے ہیں جیسے کہ H_2O یا NH_3، بڑے سالمات ہوسکتے ہیں مثلاً $H_2NCH_2CH_2NH_2$ یا $N(CH_2CH_2NH_2)_3$ یا میکروسالمات (Macromolecules) بھی ہوسکتے ہیں جیسے کہ پروٹین۔

جب ایک لیگند دھاتی آین سے ایک واحد معطی ایٹم جیسے Cl^-, H_2O یا NH_3 سے منسلک ہوتا ہے تو ایک لیگند ایک دندان (Unidentate) کہلاتا ہے۔ جب لیگند دو معطی ایٹموں سے منسلک ہوتا ہے جیسا کہ $H_2NCH_2CH_2NH_2$ (Ethane-1,2-diamine) یا $C_2O_4^{2-}$ (آگزیلیٹ) تو لیگند دو دندان (Didentate) کہلاتا ہے اور جب واحد لیگند میں کئی معطی ایٹم موجود ہوں تو یہ کثیر دندان (Polydentate) کہلاتا ہے جیسے کہ $N(CH_2CH_2NH_2)_3$ میں۔ ایتھائلین ڈائی امین ٹیٹرا ایسٹیٹ آین ($EDTA^{4-}$) ایک اہم شش دندان (Hexadentate) لیگند ہے۔ یہ دو نائٹروجن اور چار آکسیجن ایٹموں کے ذریعہ ایک مرکزی دھاتی آین سے جڑ سکتا ہے۔

$H_2C-N(CH_2COO^-)_2$ | $H_2C-N(CH_2COO^-)_2$

جب ایک دو دندان یا کثیر دندان لیگند ایک ساتھ اپنے دو یا دو سے زیادہ معطی ایٹموں کے ذریعہ واحد دھاتی آین سے جڑتا ہے تو یہ کلیٹ لیگند (Chelate Ligand) کہلاتا ہے اس قسم کے لیگند گروپوں کی تعداد لیگند کی ڈینٹیسٹی (Denticity) کہلاتی ہے۔ اس قسم کے کمپلیکس کلیٹ کمپلیکس کہلاتے ہیں اور یہ ایک دندان پر مشتمل اسی طرح کے کمپلیکس کے مقابلے زیادہ مستحکم ہوتے ہیں وہ لیگند جو دو مختلف (donor)

M ← SCN
تھایوسائینیٹو

M ← NCS
آئسوتھایوسائینیٹو

ایٹموں سے جڑ سکتا ہے، ایمبی ڈینٹیٹ (Ambidentate) لیگند کہلاتے ہیں۔اس قسم کے لیگند کی مثالیں ہیں۔-NO_2 اور -SCN آین۔-NO_2 آین یا تو نائٹروجن سے یا آکسیجن کے ذریعہ مرکزی دھاتی ایٹم/آین سے کوآرڈینیٹ ہوسکتا ہے۔اسی طرح -SCN آین سلفر یا نائٹروجن ایٹم سے کوآرڈینیٹ ہوسکتا ہے۔

(d) **کوآرڈینیشن نمبر** (Coordination Number)

ایک کمپلیکس میں دھاتی آین کا کوآرڈینیشن نمبر ان لیگند معطی ایٹموں کے مساوی ہوتا ہے جن سے دھات براہ راست منسلک ہوتی ہے۔مثال کے طور پر کمپلیکس آین $[PtCl_6]^{2-}$ اور $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$ میں Pt اور Ni کے کوآرڈینیشن نمبر بالترتیب 6 اور 4 ہیں۔ اسی طرح کمپلیکس آین $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ اور $[Co(en)_3]^{3+}$ میں Fe اور Co دونوں کا کوآرڈینیشن نمبر 6 ہے۔ کیونکہ $C_2O_4^{2-}$ اور en(Ethane-1,2-diamine) ڈائی ڈینیٹ لیگند ہیں۔

یہاں یہ نوٹ کرنا اہم ہے کہ مرکزی ایٹم/آین کا کوآرڈینیشن نمبر مرکزی ایٹم/آین اور لیگند کے درمیان تشکیل پانے والے سگما بانڈ کی تعداد کی بنیاد پر متعین ہوتی ہے۔اگر لیگند اور مرکزی ایٹم/آین کے درمیان Pi بانڈ تشکیل پاتے ہیں تو انھیں شمار نہیں کیا جاتا۔

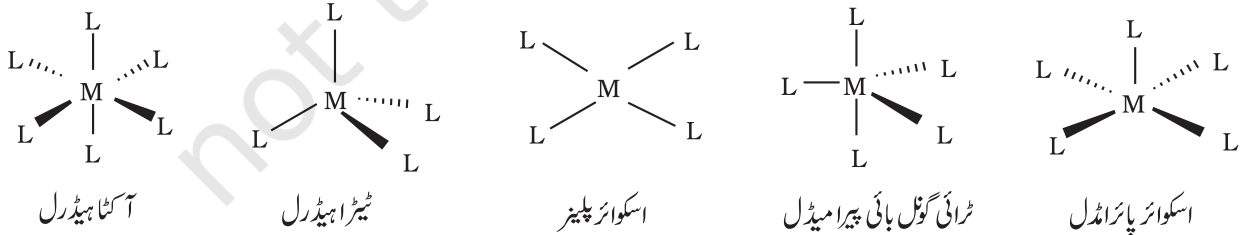
(e) **کوآرڈینیشن اسفیئر** (Coordination Sphere)

مرکزی ایٹم/آین اور اس سے منسلک لیگند کو مربع بریکٹ میں لکھا جاتا ہے اور اسے مجموعی طور پر کوآرڈینیشن اسفیئر کہا جاتا ہے۔آینی گروپ کو مربع بریکٹ سے باہر لکھا جاتا ہے اور یہ کاؤنٹر آین کہلاتا ہے۔مثال کے طور پر کمپلیکس $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ہے اور کاؤنٹر آین K^+ ہے۔

(f) **کوآرڈینیشن پالی ہیڈرن** (Coordination Polyhedron)

مرکزی ایٹم/آین سے براہ راست منسلک لیگند ایٹموں کی مکانی ترتیب کو مرکزی ایٹم کے اطراف کوآرڈینیشن پالی ہیڈرن کہا جاتا ہے۔آکٹا ہیڈرل اسکوائر پلانر اور ٹیٹرا ہیڈرل سب سے عام کوآرڈینیشن پالی ہیڈرا ہیں۔مثال کے طور پر $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ آکٹا ہیڈرل ہے، $[Ni(CO)_4]$ ٹیٹرا ہیڈرل ہے اور $[PtCl_4]^{2-}$ اسکوائر پلانر ہے۔

(g) **مرکزی ایٹم کا تکسیدی عدد** (Oxidation number of Central Atom)

کمپلیکس میں مرکزی ایٹم کا تکسیری عدد اس چارج کے برابر ہے جو اس وقت پیدا ہوتا ہے جب ان تمام لیگند کو الیکٹران جوڑوں سمیت ہٹا لیا جائے جو مرکزی ایٹم کے ساتھ شریک ہیں۔تکسیدی عدد کو کوآرڈینیشن ہستی کے نام میں

شکل 9.1 : میں مختلف کوآرڈینیشن پالی ہیڈرا کی شکلیں دکھائی گئی ہیں۔
M مرکزی ایٹم /آین کو ظاہر کرتا ہے اور L، a (Unidentate) لیگیز کوڈ

مرکزی ایٹم کی علامت کے ساتھ قوسین میں رومن ہندسے کے ذریعہ ظاہر کیا جاتا ہے۔ مثال کے طور $[Cu(CN)_4]^{3-}$ میں کاپر کا تکسیری عدد 1+ ہے اور اسے Cu(I) لکھا جاتا ہے۔

(h) ہومو لیپٹک اور ہیٹرو لیپٹک کمپلیکس (Homoleptic and Heteroleptic Complexes)

وہ کمپلیکس جن میں دھات صرف ایک ہی قسم کے معطی گروپوں سے منسلک ہوتی ہے وہ ہومو لیپٹک (Homoleptic) کہلاتے ہیں مثلاً $[Co(NH_3)_6]^{3+}$۔ وہ کمپلیکس جن میں دھات ایک سے زیادہ قسم کے معطی گروپوں سے منسلک ہوتی ہے وہ ہیٹرولپٹک (Heteroleptic) کہلاتے ہیں مثلاً $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$۔

9.3 کوآرڈینیشن مرکبات کا تسمیہ (Nomenclature of Coordination Compounds)

کوآڈینیشن کیمسٹریا میں خاص طور سے آئسومر پر غور کرتے وقت، فارمولوں اور ناموں کو باقاعدگی کے ساتھ اور واضح طور پر لکھنے کے لیے تسمیہ کی بہت اہمیت ہے۔ کوآرڈی نیشن مرکبات کے لیے جو فارمولے اور نام اختیار کیے گئے ہیں وہ IUPAC کی سفارشات پر مبنی ہیں۔

9.3.1 ایک نیوکلیائی کوآرڈینیشن ہستیوں کے فارمولے (Formulas of Mononuclear Coordination Entities)

مرکب کا فارمولہ مرکب کی ترکیب کے متعلق اطلاعات کو مختصر اور آسان شکل میں ظاہر کرنے کا ایک طریقہ ہے۔ ایک نیوکلیائی ہستیاں واحد مرکزی دھاتی ایٹم پر مشتمل ہوتی ہیں۔ فارمولے لکھتے وقت مندرجہ ذیل قاعدوں کا اطلاق ہوتا ہے۔

(i) سب سے پہلے مرکزی ایٹم کو لکھا جاتا ہے۔

(ii) اس کے بعد لیگند کو انگریزی حرف تہجی کی ترتیب میں لکھا جاتا ہے۔ لیگند کا مقام اس کے چارج پر منحصر نہیں ہوتا۔

(ii) کثیر دندان لیگند کو بھی حرف تہجی کی ترتیب میں لکھا جاتا ہے۔ مخفف لیگند کے معاملے میں مخفف کے پہلے حرف کا استعمال حرف تہجی کی ترتیب میں لیگند کے مقام کا تعین کرنے میں کیا جاتا ہے۔

(iv) مکمل کوآرڈینیشن ہستی چارج شدہ ہو یا نہیں، کے لیے فارمولہ مربع بریکٹ میں لکھا جاتا ہے۔ جب لیگند کثیر ایٹمی ہو تو ان کے فارمولے مربع بریکٹ میں لکھے جاتے ہیں۔ جب لیگند کثیر ایٹمی ہو تو ان کے فارمولے قوسین میں لکھے جاتے ہیں۔ لیگند کے مخفف بھی قوسین میں لکھے جاتے ہیں۔

(v) کوآرڈینیشن اسفیئر کے اندر لیگند اور دھات کے درمیان خالی جگہ نہیں چھوڑی جاتی۔

(vi) جب چارج شدہ کوآرڈینیشن ہستی کے فارمولے کو بغیر کاؤنٹر آین کے لکھا جاتا ہے تو چارج کو مربع بریکٹ کے باہر دائیں طرف Super Script میں لکھا جاتا ہے جس میں پہلے چارج کا عدد اور پھر اس کی علامت لکھی جاتی ہے مثلاً $[Co(CN)_6]^{3-}$، $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$

نوٹ: IUPAC 2004 کی سفارشات کے مطابق لیگند کو حرف تہجی کے اعتبار سے ترتیب دیا جانا ھے ان کے چارج کے بلا لحاظ

9.3.2 یک نیوکلیائی کوآرڈینیشن مرکبات کا تسمیہ (Naming of Mononuclear Coordination Compounds)

کوآرڈینیشن مرکبات کے نام جمعی تسمیہ کے اصولوں کا اتباع کرتے ہوئے اخذ کیے جاتے ہیں۔ اس طرح وہ گروپ جو مرکزی ایٹم کو گھیرے رہتا ہے انھیں بھی نام میں شامل کیا جاتا ہے۔ یہ مناسب ضارب کے ہمراہ ایٹم کے نام میں سابقہ کے طور پر لکھے جاتے ہیں۔ کوآرڈینیشن مرکبات کے نام لکھتے وقت مندرجہ ذیل قاعدوں کا اطلاق ہوتا ہے۔

(i) مثبت اور منفی چارج شدہ دونوں کوآرڈینیشن ہستیوں میں سے سب سے پہلے کیٹ آئن کا نام لکھا جاتا ہے۔

(ii) لیگند کے نام کو مرکزی ایٹم/آئن سے پہلے حرف تہجی کی ترتیب میں لکھا جاتا ہے۔ (یہ طریقہ فارمولہ لکھنے کے طریقہ کے برعکس ہے)

(iii) این آینی لیگند کے نام کے آخر میں O- آتا ہے۔ تعدیلی اور کیٹ آینی لیگند کے نام وہی رہتے ہیں، کچھ استثنیٰ بھی ہیں جیسے H_2O کے لیے ایکوا(Equa)، NH_3 کے لیے امین (Amine) Co کے لیے کاربونل اور No کے لیے نائٹروسل۔ انھیں ( ) میں لکھا جاتا ہے۔

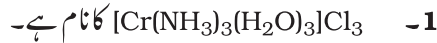
(iv) کوآرڈینیشن ہستی میں انفرادی لیگند کی تعداد کو ظاہر کرنے کے لیے مونو، ڈائی، ٹرائی وغیرہ کا استعمال کیا جاتا ہے۔ جب لیگند کے نام میں عددی سابقہ شامل ہو تو bis، tris اور tetrakis اصطلاحات کا استعمال کیا جاتا ہے اور ایسے لیگند کو قوسین میں لکھتے ہیں۔ مثال کے طور پر $[NiCl_2(PPh_3)_2]$ کا نام ڈائی کلورو بس (ٹرائی فینائل فاسفین) نکل(II) ہے۔

(v) کیٹ آین، این آین یا تعدیلی کوآرڈینیشن ہستی میں دھات کا تکسیدی عدد قوسین میں رومن ہندسے کے ذریعہ ظاہر کیا جاتا ہے۔

(vi) اگر کمپلیکس آین کیٹ آین ہے تو دھات کا نام وہی رہتا ہے جو عنصر کا نام ہے۔ مثال کے طور پر کمپلیکس کیٹ آین میں Co کا نام کوبالٹ ہے اور pt پلیٹنم ہے۔ اگر کمپلیکس این آین ہے تو دھات کے نام کے آخر میں لاحقہ ate لگایا جاتا ہے۔ مثال کے طور پر کمپلیکس این آین $[Co(SCN)_4]^{2-}$ میں Co کو کوبالٹیٹ (Cobaltate) کہتے ہیں۔ کچھ دھاتوں کے لیے کمپلیکس این آینوں میں لاطینی ناموں کا بھی استعمال کیا جاتا ہے مثلاً Fe کے لیے فیریٹ (Ferrate)۔

نوٹ: IUPAC-2004 کی سفارشات کے مطابق این آینی لیگند Ido پر ختم ہوں گے تاکہ کلورو، Chlorido بن جائے۔

(vii) تعدیلی کمپلیکس سالمات کے نام کمپلیکس کیٹ آین کی طرح ہی رکھے جاتے ہیں مندرجہ ذیل مثالوں سے کوآرڈینیشن مرکبات کے تسمیہ کی وضاحت ہو جائے گی۔

1۔ $[Cr(NH_3)_3(H_2O)_3]Cl_3$ کا نام ہے۔

ٹرائی امین ٹرائی ایکوا کرومیم (iii) کلورائڈ

وضاحت: کمپلیکس آین مربع بریکٹ کے اندر ہے جو کہ کیٹ آین ہے۔

امین لیگند کا نام ایکوالیگند سے پہلے حرف تہجی کی ترتیب میں لکھا جاتا ہے۔ کیونکہ مرکب میں تین کلورائڈ آین ہیں لہٰذا کمپلیکس پر چارج 3+ (کیونکہ مرکب برقی اعتبار سے تعدیلی ہے) ہونا چاہیے۔ کمپلیکس آین اور لیگند پر موجود چارج کی مدد سے ہم دھات کے تکسیدی عدد کا حساب لگاتے ہیں۔ اس مثال میں تمام لیگند تعدیلی سالمات ہیں لہٰذا کرومیم کا تکسیدی عدد کمپلیکس آین کے چارج یعنی 3+ کے مساوی ہونا چاہیے۔

2۔ $[Co(H_2NCH_2CH_2NH_2)_3]_2(SO_4)_3$ کا نام ہے۔
ٹرس (ایتھین-1،2-ڈائی امین) کوبالٹ (iii) سلفیٹ
وضاحت: سلفیٹ آین اس سالمہ میں کاؤنٹر آین ہے۔ کیونکہ یہ دو کمپلیکس کیٹ آیون سے بندش کے لیے تین سلفیٹ آین لیتا ہے۔ مزید یہ کہ Ethane-1,2-diamine ایک تعدیلی سالمہ ہے اس لیے کمپلیکس آین میں کوبالٹ کا تکسیدی عدد 3+ ہونا چاہیے۔ یاد رہے کہ آینی مرکب کے نام میں آپ کو کبھی بھی کیٹ آین یا این آین کی تعداد کو ظاہر نہیں کرنا ہے۔

3۔ $[Ag(NH_3)_2][Ag(CN)_2]$ کا نام ہے۔
ڈائی امین سلور (I) ڈائی سائنوارجنٹیٹ (I)

مثال 9.2 مندرجہ ذیل کو آرڈینیشن مرکبات کے فارمولے لکھیے۔

(i) ٹیٹرا امین ایکوا کلورائڈ کوبالٹ (III) کلورائڈ
(ii) پوٹاشیم ٹیٹرا، ہائڈروکسی ڈوزنکیٹ (II)
(iii) پوٹاشیم ٹرائی آکسیلیٹو ایلیومینٹ (III)
(iv) ڈائی کلورائڈو بس (ایتھین-1،2-ڈائی امین) کوبالٹ (III)
(v) ٹیٹرا کاربونل نکل (0)

حل
(i) $[Co(NH_3)_4(H_2O)Cl]Cl_2$ (ii) $K_2[Zn(OH)_4]$
(iii) $K_3[Al(C_2O_4)_3]$ (iv) $[CoCl_2(en)_2]^+$
(v) $[Ni(CO)_4]$

مثال 9.3 مندرجہ ذیل کو آرڈینیشن مرکبات کے IUPAC نام لکھیے۔

(i) $[Pt(NH_3)_2Cl(NO_2)]$ (ii) $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$
(iii) $[CoCl_2(en)_2]Cl$ (iv) $[Co(NH_3)_5(CO_3)]Cl$
(v) $Hg[Co(SCN)_4]$

حل
(i) ڈائی امین کلورائڈ و نائٹرو-N-پلیٹنم
(ii) پوٹاشیم ٹرائی آکسیلیٹو کرومیٹ (III)
(iii) ڈائی کلورائڈو بس (ایتھین-1،2-ڈائی امین) کوبالٹ (III) کلورائڈ
(iv) پینٹا امین کاربونیٹو کوبالٹ (III) کلورائڈ
(v) مرکری ٹیٹرا تھایوسائنیٹو ایس کوبالٹیٹ (III)

متن پر مبنی سوالات

9.1 مندرجہ ذیل کوآرڈینیشن مرکبات کے فارمولے لکھیے۔

(i) ٹیٹرا امین ڈائی ایکوا کوبالٹ (III) کلورائڈ
(ii) پوٹاشیم ٹیٹرا سائی نیڈو نکلیٹ (II)
(iii) ٹرس (ایتھین-1،2-ڈائی امین) کرومیم (III) کلورائڈ
(iv) امین بروما ئڈ وکلورائڈ و نائٹرائٹو-N-پلیٹینیٹ (II)
(v) ڈائی کلورائڈو بِس (ایتھین-1،2-ڈائی امین) پلیٹنم (IV) نائٹریٹ
(vi) آئرن (III) ہیکسا سائی نیڈو فیریٹ (II)

9.2 مندرجہ ذیل کوآرڈینیشن مرکبات کے IUPAC نام لکھیے۔

(i) $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ (ii) $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ (iii) $K_3[Fe(CN)_6]$
(iv) $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ (v) $K_2[PdCl_4]$
(vi) $[Pt(NH_3)_2Cl(NH_2CH_3)]Cl$

9.4 کوآرڈینیشن مرکبات میں آئسومیرزم (Isomerism in Coordination Compounds)

آئسومردو یا دو سے زیادہ ایسے مرکبات ہیں جن کے کیمیائی فارمولے یکساں ہوتے ہیں لیکن ان میں ایٹموں کی ترتیب مختلف ہوتی ہے۔ ایٹموں کی مختلف ترتیب کی وجہ سے ان کی ایک یا زیادہ طبیعی یا کیمیائی خصوصیات میں فرق ہوتا ہے۔ کوآرڈینیشن مرکبات میں خاص طور سے دو اہم قسم کی آئسومیرزم معلوم ہیں۔ ان میں سے ہر ایک کی مزید ذیلی تقسیم کی گئی ہے۔

(a) اسٹیریو آئسومیرزم (Stereoisomerism)
(i) جیومیٹریکل آئسومیرزم (ii) آپٹیکل آئسومیرزم
(b) ساختی آئسو میرزم
(i) بندش آئسومیرزم (ii) کوآرڈینیشن آئسومیرزم
(iii) آیونائزیشن آئسومیرزم (iv) سالویٹ آئسومیرزم

اسٹیریو آئسومر کے کیمیائی فارمولے اور کیمیائی بانڈ یکساں ہوتے ہیں لیکن مکانی ترتیب مختلف ہوتی ہے۔ ساختی آئسومر میں بانڈ مختلف ہوتے ہیں۔ ان آئسومر کا تفصیلی بیان ذیل میں دیا گیا ہے۔

9.4.1 جیومیٹریکل آئسومیرزم (Geometric Isomerism)

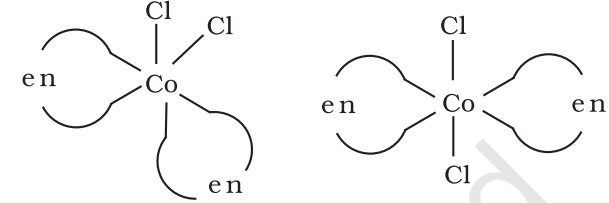
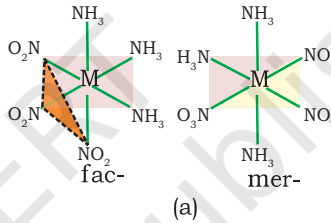
اس قسم کی آئسومیرزم ہیٹرولیپٹک کمپلیکس میں پائی جاتی ہے جو کہ لیگند کی مختلف ممکنہ جیومیٹریائی ترتیب کی وجہ سے ہے۔ اس قسم کے طرز عمل کی اہم مثالیں کوآرڈینیشن نمبر 4 اور 6 سے وابستہ ہیں۔ اسکوائر پلینر کمپلیکس جس کا فارمولہ $[MX_2L_2]$ (X اور سا یک دندان ہیں) ہے، دو X لیگند CIS آئسومر میں ایک دوسرے سے متصل ترتیب میں ہو سکتے ہیں یا Trans آئسومر میں ایک دوسرے کے مقابل ہو سکتے ہیں جیسا کہ شکل 9.2 میں دکھایا گیا ہے۔

شکل 9.2: $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ کے جیومیٹریکل آئسومر (cis اور trans)

MABXL قسم کا ایک اور اسکوائر پلینر کمپلیکس (جہاں L،X،B،A یک دندان ہیں) دو Cis اور ایک Trans یعنی تین آئسو مر ظاہر کرتے ہیں۔ اب ان ساختوں کو بنانے کی کوشش کیجیے۔ اس قسم کی آئسو میرزم ٹیٹرا ہیڈرل جیو میٹری کے لیے ممکن نہیں ہے لیکن اس قسم کا طرز عمل آکٹا ہیڈرل کمپلیکس میں ممکن ہے جن کا فارمولہ $[MX_2L_4]$ ہے جن میں دو لیگند X ایک دوسرے کے cis یا Trans ہوں (شکل 9.3)۔

اس قسم کی آئسو میرزم اس وقت بھی پائی جاتی ہے جب $[MX_2(L–L)_2]$ فارمولہ والے کمپلیکس میں دو دندان لیگند L–L (مثلاً NH_2 CH_2 CH_2 NH_2 (en)) موجود ہوں۔

$[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ جیسی [Ma3b3] قسم کی آکٹا ہیڈرل کوآرڈینیشن ہستیوں میں دوسری طرح کی آئسو میرزم پائی جاتی ہے۔ اگر ایک ہی لیگند کے تین معطی ایٹم آکٹا ہیڈرل رخ کے کونوں پر متصل مقامات پر ہیں، تو فیشیل (Fac) آئسو مر حاصل ہوتے ہیں۔ اگر یہ تین معطی ایٹم آکٹا ہیڈرل کے میریڈین (Meridian) پوزیشن میں ہوں تو meridional آئسو مر حاصل ہوتے ہیں (شکل 9.5)۔

شکل 9.3: $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ کے جیومیٹریکل آئسو مر (cis اور trans)

شکل 9.4: $[CoCl_2(en)_2]$ کے جیومیٹریکل آئسو مر (cis اور trans)

شکل 9.5: $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ کے فیشیل (fac) اور میریڈائنل (mer) آئسو مر

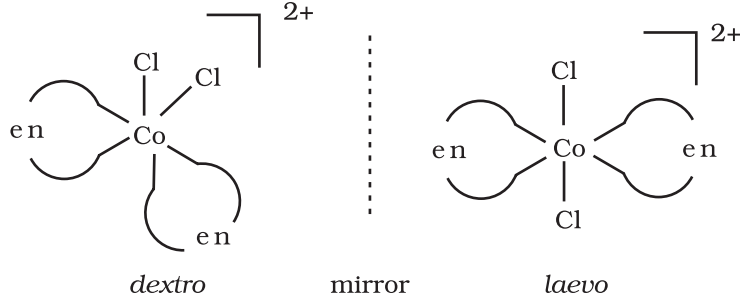
مثال 9.4 ان ٹیٹرا ہیڈرل کمپلیکس میں جیومیٹریائی آئسو میرزم کیوں ممکن نہیں ہے جن میں دو مختلف قسم کے یک دندان لیگند مرکزی دھاتی آین کے ساتھ جڑے ہوتے ہیں؟

حل دل ٹیٹرا ہیڈرل کمپلیکس جیومیٹریائی آئسو میرزم ظاہر نہیں کرتے کیونکہ مرکزی دھاتی ایٹم سے منسلک یک دندان لیگند کے نسبتی مقامات ایک دوسرے کے مناسبت سے یکساں ہوتے ہیں۔

9.4.2 آپٹیکل آئسو میرزم (Optical Isomerism)

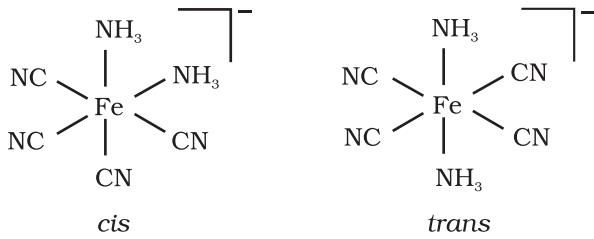
آپٹیکل آئسو مر ایک دوسرے کی آئینہ شبیہ ہیں جو ایک دوسرے پر منطبق نہیں ہو سکتے۔ انھیں این اینٹیو مر (Enantiomers) کہا جاتا ہے۔ وہ سالمات یا آین جو منطبق نہیں کیے جا سکتے Chiral کہلاتے ہیں۔ یہ دو شکلیں Dextra(d) اور Laevo (l) کہلاتی ہیں، یہ اس بات پر منحصر ہے کہ تقطیب پیما (Polarimeter) میں تقطیب شدہ روشنی کے متولی کو کس سمت میں گھماتے ہیں۔ (d- دائیں طرف گردش کرتا ہے اور l بائیں طرف گردش کرتا ہے) دو دندان والے لیگند والے آکٹا ہیڈرل کمپلیکس میں آپٹکل آئسو میرزم عام ہے۔ (شکل 9.6)

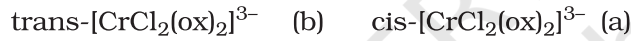
شکل 9.6: $[Co(en)_3]^{3+}$ کے آپٹِل آئسو مر (d اور l)

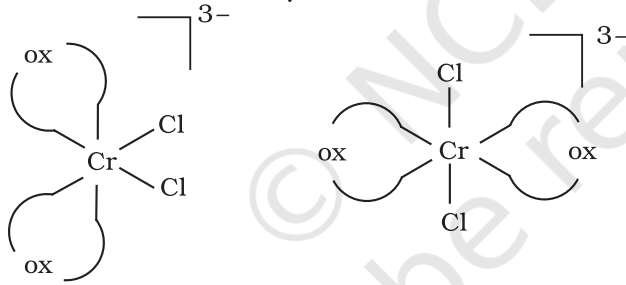
$[PtCl_2(en)_2]^{2+}$ قسم کی کوآرڈینیشن ہستی میں صرف cis آئسومر ہی آپٹیکل سرگرمی کو ظاہر کرتے ہیں (شکل 9.7)

شکل 9.7: $cis\text{-}[ptCl_2(en)_2]^{2+}$ کے آپٹکل آئسومر (d اور I)

مثال 9.5 $[Fe(NH_3)_2(CN)_4]^-$ کے جیومیٹریکل آئسومر کی ساختیں بنائیے۔

حل

cis trans

مثال 9.6 مندرجہ ذیل دو کوآرڈینیشن ہستیوں میں سے کون chiral ہے (Optically Active)

(a) $cis\text{-}[CrCl_2(ox)_2]^{3-}$ (b) $trans\text{-}[CrCl_2(ox)_2]^{3-}$

حل دونوں ہستیوں کو مندرجہ ذیل طریقے سے ظاہر کیا جاسکتا ہے

(a) *cis* – $[CrCl_2(ox)_2]^{3-}$ (b) *trans* – $[CrCl_2(ox)_2]^{3-}$

ان دونوں میں سے (a) یعنی $cis\text{-}[CrCl_2(ox)_2]^{3-}$ ہی chiral ہے (Optically Active)

9.4.3 بندشی آئسومیرزم (Linkage Isomerism)

ایمبی ڈینیٹ لیگنڈ پر مشتمل کوآرڈینیشن مرکبات میں بندشی آئسو میرزم پائی جاتی ہے۔ تھایوسائنیٹ لیگنڈ، NCS^-، پر مشتمل کمپلیکس اس قسم کی آئسو میرزم کی ایک سادہ مثال ہے جو نائٹروجن سے جڑ کر M-NCS اور سلفر سے جڑ کر M-SCN دیتا ہے۔ جورجینسن (Jorgenson) نے کمپلیکس $[Co(NH_3)_5(NO_2)]Cl_2$ میں اس قسم کے طرزعمل کی کھوج کی گئی ہے۔ اس میں نائٹرائٹ لیگنڈ آکسیجن کے ذریعہ جڑا رہتا ہے (-ONO) اور سرخ رنگ میں حاصل ہوتا ہے اور اگر نائٹرائٹ لیگنڈ نائٹروجن کے ذریعہ جڑا رہتا ہے $(-No_2)$ تو پیلی شکل میں حاصل ہوتا ہے۔

9.4.4 کوآرڈینیشن آئسومیرزم (Coordination Isomerism)

کسی کمپلیکس میں موجود مختلف دھاتی آینوں کے کیٹ آین اور این آین ہستیوں کے درمیان لیگند کے بین تبادلہ سے اس قسم کی آئسومیرزم پیدا ہوتی ہے۔ کمپلیکس $[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ اس کی ایک مثال ہے جس میں NH_3 لیگند Co^{3+} سے جڑے ہیں اور CN^- لیگند Cr^{3+} سے۔ اس کے کوآرڈینیشن آئسومر $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$ میں NH_3 لیگند Cr^{3+} سے جڑے ہیں اور CH^- لیگند Co^{3+} سے۔

9.4.5 آیونائزیشن آئسومیرزم (Ionisation Isomerism)

جب کسی کمپلیکس نمک میں اس کا کاؤنٹر آین خود ہی ایک مضمر لیگند ہو اور کسی ایسے لیگند کو ہٹا سکے جو کہ کاؤنٹر آین بن سکے تو اس قسم کی آئسومیرزم پیدا ہوتی ہے۔ $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$ اور $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ آئسونائزیشن آئسومیرزم کی مثالیں ہیں۔

9.4.6 سالویٹ آئسومیرزم (Solvate Isomerism)

جب پانی کا استعمال بطور محلل کیا جاتا ہے تو اس قسم کی آئسومیرزم ہائیڈریٹ (hydrate) آئسومیرزم کہلاتی ہے۔ یہ آیونائزیشن آئسومیرزم کی طرح ہی ہے۔ سالویٹ آئسومر میں فرق صرف اتنا ہوتا ہے کہ آیا محلل سالمہ دھاتی آین سے براہ راست منسلک ہے یا نہیں یا کرسٹل لیٹس میں آزاد محلل سالمات کی شکل میں موجود ہو سکتا ہے۔ اس قسم کی ایک مثال ایکوا کمپلیکس $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ (بینگنی) اور اس کا سالویٹ آئسومر $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2.H_2O$ (بھورا ہرا) ہے۔

متن پر مبنی سوالات

9.3 مندرجہ ذیل کمپلیکس کے ذریعہ ظاہر ہونے والی آئسومیرزم کی قسم بتائیے اور ان آئسومر کی ساختیں بنائیے۔

(i) $K[Cr(H_2O)_2(C_2O_4)_2]$ (ii) $[Co(en)_3]Cl_3$

(iii) $[Co(NH_3)_5(NO_2)](NO_3)_2$ (iv) $[Pt(NH_3)(H_2O)Cl_2]$

9.4 اس بات کا ثبوت پیش کیجیے کہ $[Co(NH_3)_5Cl]SO_4$ اور $[Co(NH_3)_5SO_4]Cl$ آیونائزیشن آئسومر ہیں۔

9.5 کوآرڈینیشن مرکبات میں بندش (Bonding in Coordination Compounds)

کوآرڈینیشن مرکبات میں بندشی خصوصیات کا بیان سب سے پہلے ورنر نے کیا تھا لیکن یہ نظریہ مندرجہ ذیل بنیادی سوالات کا جواب نہیں دے سکا۔

(i) کوآرڈینیشن مرکبات بنانے کی خصوصیات صرف کچھ مخصوص عناصر میں ہی کیوں پائی جاتی ہے؟

(ii) کوآرڈینیشن مرکبات میں بانڈ سمتی خصوصیات کے حامل کیوں ہیں؟

(iii) کوآرڈینیشن مرکبات میں نمایاں مقناطیسی اور آپٹیکل خصوصیات کیوں موجود ہوتی ہیں؟

کوآرڈینیشن مرکبات میں بندش کی نوعیت کو سمجھانے کے لیے کئی تجاویز پیش کی گئیں جیسے ویلنس بانڈ تھیوری (VBT)، کرسٹل فیلڈ تھیوری (CFT)، لیگند فیلڈ تھیوری (LFT) اور مالیکولر ارببٹل تھیوری (MOT)۔ ہم یہاں کوآرڈینیشن مرکبات پر VBT اور CFT کے اطلاق کے ابتدائی مباحثہ پر اپنی توجہ مرکوز کریں گے۔

9.5.1 ویلنس بانڈ تھیوری (Valence Bond Theory)

اس تھیوری کے مطابق لیگند کے زیر اثر دھاتی ایٹم/آین اپنے (n-1)d، ns، np یا ns، np، nd اربٹل کو ہائبریڈائزیشن کے لیے استعمال کر سکتا ہے تاکہ آکٹاہیڈرل، ٹیٹراہیڈرل، اسکوائر پلینر وغیرہ جیسی مقررہ جیومیٹری کے

معادل اربٹل بنا سکے (جدول 9.2)۔ یہ مخلوط شدہ اربٹل لیگند اربٹل کے ساتھ اوور لیپ کرتے ہیں اور لیگند بندش کے لیے اپنے الیکٹران انھیں دے دیتے ہیں۔ اسے مندرجہ ذیل مثالوں سے واضح کیا گیا ہے۔

جدول 9.2: اربٹل کی تعداد اور ہائبریڈائزیشن کی اقسام

کوآرڈینیشن نمبر	ہائبریڈائزیشن کی قسم	اسپیس میں مخلوط اربٹل کی تقسیم
4	sp^3	ٹیٹرا ہیڈرل
4	dsp^2	اسکوائر پلینر
5	sp^3d	ٹرائی گونل بائی پیرامیڈل
6	sp^3d	آکٹا ہیڈرل
6	d^2sp^3	آکٹا ہیڈرل

ویلنس بانڈ تھیوری کی بنیاد پر کمپلیکس کے مقناطیسی طرزِ عمل کو جان کر اس کی جیومیٹری کا اندازہ لگایا جا سکتا ہے۔

ڈایا مقناطیسی آکٹا ہیڈرل کمپلیکس $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ میں کوبالٹ آین 3+ تکسیری حالت میں ہے اور اس کا الیکٹرانی تشکل $3d^6$ ہے۔ ہائبریڈائزیشن اسکیم کو ڈائی گرام میں دکھایا گیا ہے۔

Co^{3+} آین کے اربٹل: ↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑ (3d) | ns | nd

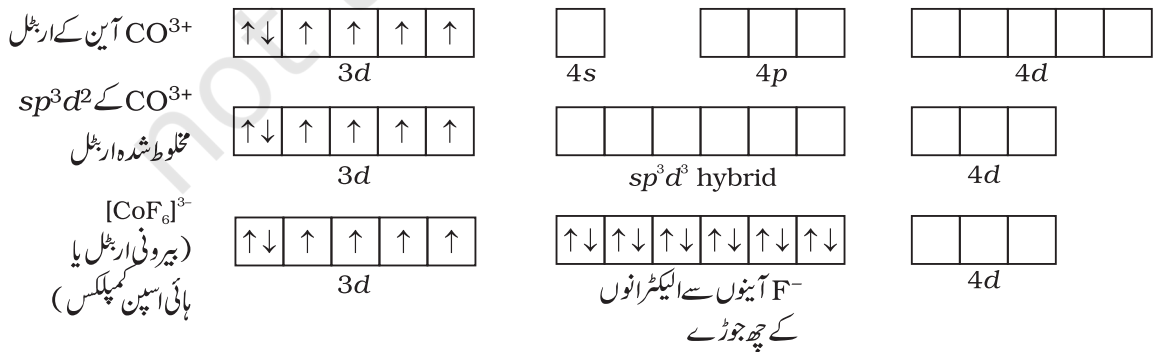
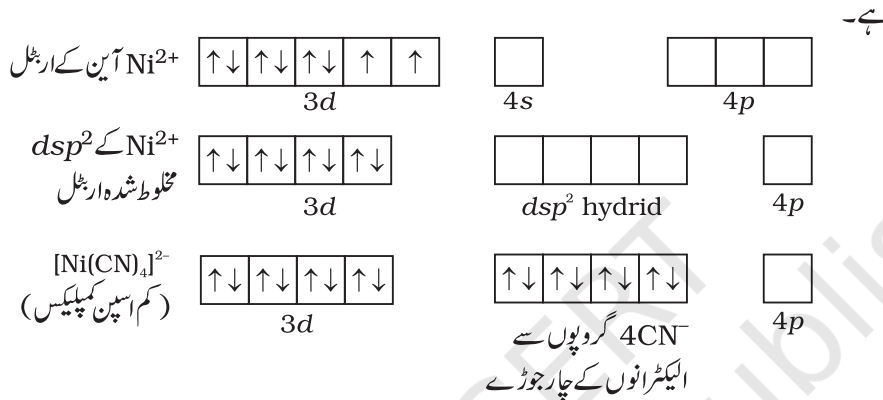
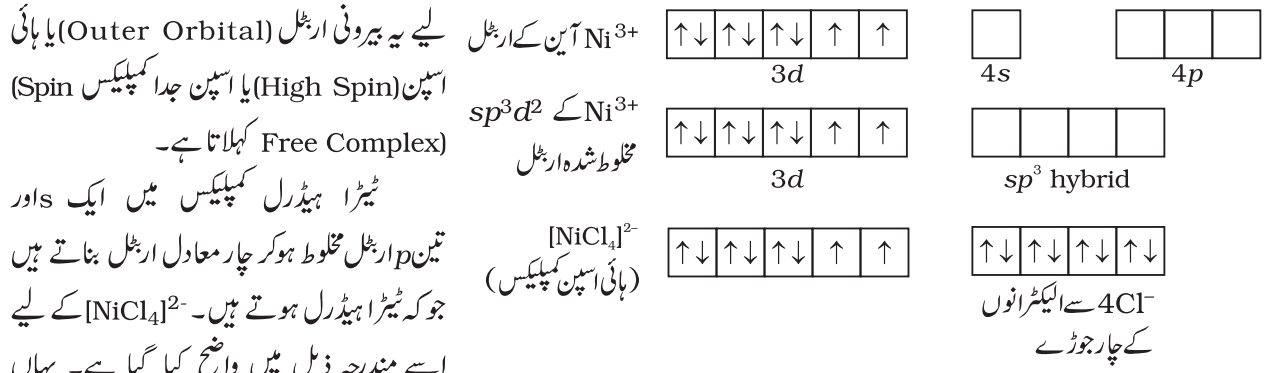
Co^{3+} کے مخلوط شدہ d^2sp^3 اربٹل: ↑↓ ↑↓ ↑↓ | d^2sp^3 hybrid

$[Co(NH_3)_6]^{3+}$ (اندرونی اربٹل یا کم اسپن کمپلیکس): ↑↓ ↑↓ ↑↓ | ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓

NH_3 سالمات سے الیکٹرانوں کے چھ جوڑے

الیکٹرانوں کے چھ جوڑے (ہر ایک NH_3 سالمہ سے ایک) چھ مخلوط اربٹل میں جگہ گھیرتے ہیں۔ اس طرح کمپلیکس کی جیومیٹری آکٹا ہیڈرل ہے اور یہ ڈایا مقناطیسی ہے کیونکہ بغیر جوڑے کے الیکٹران موجود نہیں ہیں۔ اس کمپلیکس کی تشکیل میں، کیونکہ اندرونی d اربٹل (3d) ہائبریڈائزیشن میں استعمال ہوتے ہیں، کمپلیکس $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ اندرونی اربٹل (Inner Orbital) یا کم اسپن (Low Spin) یا اسپن جفتہ کمپلیکس (Spin Paired Complex) کہلاتا ہے۔ پیرا مقناطیسی آکٹا ہیڈرل کمپلیکس $[CoF_6]^{3-}$ ہائبریڈائزیشن (sp^3d^2) میں بیرونی اربٹل (4d) کا استعمال کرتا ہے۔ اس

لیے یہ بیرونی ارٹل (Outer Orbital) یا ہائی اسپن (High Spin) یا اسپن جدا کمپلیکس (Spin Free Complex) کہلاتا ہے۔

ٹیٹرا ہیڈرل کمپلیکس میں ایک s اور تین p ارٹل مخلوط ہوکر چار معادل ارٹل بناتے ہیں جو کہ ٹیٹرا ہیڈرل ہوتے ہیں۔ $[NiCl_4]^{2-}$ کے لیے اسے مندرجہ ذیل میں واضح کیا گیا ہے۔ یہاں نکل 2+ تکسیری حالت میں ہے اور آین کا الیکٹرانی شکل $3d^8$ ہے۔ ہائبرڈائزیشن اسکیم کو ڈائیگرام میں دکھایا گیا ہے۔

ہر ایک Cl^- آین الیکٹرانوں کا ایک جوڑا ڈونیٹ کردیتا ہے مرکب پیرا مقناطیسی ہے کیونکہ اس میں دو بغیر جوڑے کے الیکٹران ہیں۔ اسی طرح $[Ni(CO)_4]$ کی جیومیٹری ٹیٹرا ہیڈرل ہے لیکن ڈایا مقناطیسی ہے کیونکہ نکل صفر تکسیری حالت میں ہے اور اس میں بغیر جوڑے کا الیکٹران نہیں ہے۔

اسکوائر پلینر کمپلیکس میں dsp^2 مخلوطیت پائی جاتی ہے۔ $[Ni(CN)_4]^{2-}$ اس کی ایک مثال ہے۔ یہاں نکل 2+ تکسیدی حالت میں ہے اور اس کا الیکٹرانی شکل $3d^8$ ہے۔ اور ہائبریڈائزیشن اسکیم کو ڈائیگرام میں دکھایا گیا ہے۔ ہر ایک مخلوط شدہ ارٹل سائنائڈ آین سے الیکٹرانوں کا ایک جوڑا حاصل کرتا ہے۔ مرکب ڈایا مقناطیسی ہے کیونکہ بغیر جوڑے کے الیکٹرون موجود نہیں ہیں۔

یہ نوٹ کرنا اہم ہے کہ مخلوط ارٹل کا حقیقت میں کوئی وجود نہیں ہے۔ دراصل مخلوطیت ایٹمی ارٹل کے لیے لہر مساوات (Wave Equation) کی ریاضیاتی تدبیر ہے۔

9.5.2 کوآرڈینیشن مرکبات کی مقناطیسی خصوصیات (Magnetic Properties of Coordination Compounds)

کوآرڈینیشن مرکبات کے مقناطیسی مومنٹ کی پیائش مقناطیسی اثر پذیری کے تجربات کے ذریعہ کی جاسکتی ہے۔ نتائج کا استعمال دھاتی کمپلیکس کی ساختوں اور غیر جوڑی دار الیکٹرانوں کی تعداد کی جانکاری حاصل کرنے میں کیا جاسکتا ہے۔

پہلے عبوری سلسلہ کی دھاتوں کے کوآرڈینیشن مرکبات کے مقناطیسی اعداد و شمار کا تنقیدی مطالعہ کچھ پیچیدگیاں ظاہر کرتا ہے۔ دھاتی آینوں کے لیے جن کے d ارٹل میں تین تک الیکٹران ہوتے ہیں، مثلاً $Ti^{3+}(d^1)$، $V^{3+}(d^2)$، $Cr^{3+}(d^3)$ میں 4s اور 4p ارٹل کے ساتھ آکتا ہیڈرل ہائبریڈائزیشن کے لیے دو d ارٹل دستیاب ہیں۔

ان آزاد آینوں اور ان کے کوآرڈینیشن ہستیوں کا مقناطیسی طرزعمل ایک جیسا ہوتا ہے۔ جب تین سے زیادہ 3d الیکٹران موجود ہوں تو آکٹا ہیڈرل مخلوطیت کے لیے درکار دو3dاربٹل براہ راست دستیاب نہیں ہوتے (ہنڈ کے قاعدے کے مطابق)۔ اس طرح d^4 (Cr^{2+}, Mn^{3+})، d^5 (Mn^{2+}, Fe^{3+})، d^6 (Fe^{2+}, Co^{3+}) کے لیے دو خالی dاربٹل دستیاب کروانے کے لیے3dالیکٹرانوں کی جفتہ سازی کی جاتی ہے جس کے نتیجے میں بالترتیب دو، ایک اور صفر بغیر جوڑے کے الیکٹران بچے رہتے ہیں۔

متعدد معاملوں میں، بالخصوص d^6 آینوں پر مشتمل کوآرڈینیشن مرکبات میں مقناطیسی اعداد و شمار اعظم اسپن جفتہ سازی سے میل کھاتے ہیں۔ تاہم d^4 اور d^5 آینوں پر مشتمل اسپشز میں پیچیدگیاں پائی جاتی ہیں۔ $[Mn(CN)_6]^{3-}$ کا مقناطیسی مومنٹ دو بغیر جوڑے کے الیکٹرانوں کا ہے جب کہ $[MnCl_6]^{3-}$ کا مقناطیسی مومنٹ چار بغیر جوڑے کے الیکٹرانوں کا ہے اور $[Fe(CN)_6]^{3-}$ کا مقناطیسی مومنٹ ایک بغیر جوڑے کے الیکٹران کا ہے۔ $[FeF_6]^{-3}$ کا پیرا مقناطیسی مومنٹ پانچ بغیر جوڑ کے الیکٹران کا ہے۔ $[CoF_6]^{3-}$ پیرا مقناطیسی ہے جس میں بغیر جوڑے کے چار الیکٹران ہیں جب کہ $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ ڈایا مقناطیسی ہے۔ اس بے قاعدگی کی تشریح ویلنس بانڈ تھیوری کے ذریعہ اندرونی اربٹل اور بیرونی اربٹل کوآرڈینیشن کی تشکیل کی بنیاد پر کی جا سکتی ہے۔

$[Mn(CN)_6]^{3-}$، $[Fe(CN)_6]^{3-}$ اور $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ اندرونی اربٹل کمپلیکس میں جن میں d^2sp^3 مخلوطیت ہے۔ ان میں سے اول الذکر دو کمپلیکس پیرا مقناطیسی ہیں اور آخر الذکر ڈایا مقناطیسی ہے۔ دوسری طرف $[MnCl_6]^{3-}$، $[FeF_6]^{3-}$ اور $[CoF_6]^{3-}$ بیرونی اربٹل کمپلیکس ہیں جن میں sp^3d^2 مخلوطیت ہے اور ان کی پیرا مقناطیسی نوعیت بالترتیب چار، پانچ اور چار بغیر جوڑے کے الیکٹرانوں کی وجہ سے ہے۔

مثال 9.7 $[MnBr_4]^{2-}$ کا Spin only مقناطیسی مومنٹ 5-9bM ہے۔ کمپلیکس آین کی جیومیٹری کا اندازہ لگایئے۔

حل کیونکہ کمپلیکس آین میں Mn^{2+} آین کا تکسیدی عدد 4 ہے۔ یہ یا تو ٹیٹرا ہیڈرل (sp^3 مخلوطیت) ہوگا یا اسکوائر پلینر (dsp^2 مخلوطیت) ہوگا۔ لیکن یہ حقیقت ہے کہ اس کا مقناطیسی مومنٹ 5-9bm ہے، اس کی شکل اسکوائر پلینر کے مقابلے ٹیٹرا ہیڈرل ہونی چاہیے کیونکہ dاربٹل میں بغیر جوڑے کے پانچ الیکٹران موجود ہیں۔

9.5.3 ویلنس بانڈ تھیوری کی حدود (Limitations of Valence Bond Theory)

حالانکہ VB تھیوری کوآرڈینیشن مرکبات کی تشکیل، ان کی ساخت اور مقناطیسی طرزعمل کی وسیع پیمانے پر تشریح کرتی ہے پھر بھی اس میں کچھ خامیاں ہیں۔

(i) اس میں متعدد مفروضات ہیں۔
(ii) یہ مقناطیسی اعداد و شمار کی مقداری ترجمانی نہیں کرتی۔
(iii) یہ کوآرڈینیشن مرکبات کے ذریعہ ظاہر کیے جانے والے رنگوں کی وضاحت نہیں کرتی۔
(iv) یہ کوآرڈینیشن مرکبات کے حرا کیاتی یا حرکیاتی استحکام کی کوئی مقداری ترجمانی نہیں کرتی۔
(v) یہ 4- کوآرڈینیٹ کمپلیکس کے لیے ٹیٹرا ہیڈرل اور اسکوائر پلینر ساختوں کے بارے میں بالکل صحیح صحیح اندازہ کرنے سے قاصر ہے۔
(vi) یہ کمزور اور طاقتور لیگند کے درمیان فرق نہیں کرتی ہے۔

2019-20

9.5.4 کرسٹل فیلڈ تھیوری (Crystal Field Theory)

کرسٹل فیلڈ تھیوری (CFT) ایک برقی سکونی ماڈل ہے جس کے مطابق دھات۔لیگند بانڈ آینی ہوتے ہیں جو صرف دھاتی آین اور لیگند کے درمیان برق سکونی باہمی عمل کے ذریعہ پیدا ہوتے ہیں۔ این آین کے معاملے میں لیگند کو نقطہ چارج کے طور پر اور تعدیلی سالمات کے معاملے میں لیگند کو نقط ڈائی پول تصور کیا جاتا ہے۔ کسی آئسولیٹڈ گیسی دھاتی ایٹم/آین کے پانچ d اربٹل کی توانائی یکساں ہوتی ہے۔ یعنی یہ روبہ تنزل (Degenerate) ہوجاتے ہیں یہ تنزلی اس وقت تک جاری رہتی ہے جب تک کہ دھاتی ایٹم/آین کے اطراف منفی چارجوں کا ایک کروی متشاکل میدان قائم رہتا ہے۔ لیکن کسی کمپلیکس میں جب یہ منفی چارج والا میدان لیگند (یا تو این آین یا NH_3 اور H_2O جیسے کسی ڈائی پولر سالمات کے منفی سرے) کی وجہ سے ہوتا ہے تو یہ غیر متشاکل ہوجاتا ہے اور d اربٹل کا زوال ختم ہوجاتا ہے۔ اس کے نتیجے میں d اربٹل کی تقسیم ہوجاتی ہے۔ تقسیم کا طریقہ کرسٹل فیلڈ کی نوعیت پر ہوتا ہے۔ آیئے مختلف کرسٹل میدانوں میں اس تقسیم کی وضاحت کرتے ہیں۔

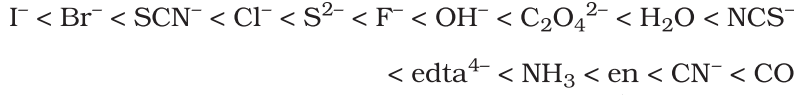
(a) آکٹا ہیڈرل کوآرڈینیشن ہستیوں میں کرسٹل فیلڈ کی تقسیم (Crystal field splitting in octahedral coordination entities)

ایک آکٹا ہیڈرل کوآرڈینیشن ہستی جس میں دھاتی ایٹم/آین چھ لیگند سے گھرا رہتا ہے، میں دھات کے d اربٹل کے الیکٹران اور لیگند کے الیکٹرانوں (یا منفی چارجوں) ایک دوسرے کو دفع کرتے ہیں۔ یہ دفع اس وقت اور زیادہ ہوتا ہے جب دھات کا d اربٹل لیگند سے دور نہ ہوکر لیگند کی سمت میں ہوتا ہے۔ اس طرح $d_{x^2-y^2}$ اور d_{z^2} اربٹل، جو لیگند کی سمت والے محوروں پر ہیں، زیادہ دفع محسوس کرتے ہیں اور ان کی توانائی میں اضافہ ہوجاتا ہے۔ d_{xy}، d_{yz} اور d_{xz} اربٹل جن کی سمت، محوروں کے درمیان میں ہوتی ہے، ان کی توانائیاں کروی کرسٹل فیلڈ کی اوسط توانائی کے مقابلے کم ہوجاتی ہے۔ اس طرح آکٹا ہیڈرل کمپلیکس میں لیگند الیکٹران۔دھات الیکٹران دفع کی وجہ سے d اربٹل کا زوال ختم ہوجاتا ہے اور کم توانائی کے t_{2g} سیٹ تین اربٹل اور اونچی توانائی، e g سیٹ کے دو اربٹل بنتے ہیں۔ مقررہ جیومیٹری میں لیگند کی موجودگی کی وجہ سے روبہ تنزل لیول کی تقسیم کرسٹل فیلڈ تقسیم کہلاتی ہے۔ اور توانائی کی علیحدگی کو Δ_o (o آکٹا ہیڈرل کے لیے ہے) سے ظاہر کیا جاتا ہے۔ (شکل 9.8)۔ اس طرح دو eg اربٹل کی توانائی میں $(3/5)\Delta_o$ کا اضافہ ہوگا اور تین t_{2g} کی توانائی میں $(2/5)\Delta_o$ کی کمی آئے گی۔

شکل 9.8: آکٹا ہیڈرل کرسٹل فیلڈ میں d اربٹل کی تقسیم

کرسٹل فیلڈ تقسیم Δ_o کا انحصار دھاتی آین کے چارج اور لیگند کے ذریعہ پیدا ہونے

والے میدان پر ہوتا ہے۔ کچھ لیگنڈ مضبوط میدان پیدا کر سکتے ہیں اور ایسی حالت میں تقسیم زیادہ ہوتی ہے جب کہ کچھ کمزور میدان پیدا کرتے ہیں جس کے نتیجے میں d اربٹل کی تقسیم کم ہوتی ہے۔ عمومی طور سے لیگنڈ کو میدان کی شدت کے بڑھتے ہوئے سلسلہ میں مرتب کیا جاسکتا ہے جیسا کہ ذیل میں کیا گیا ہے۔

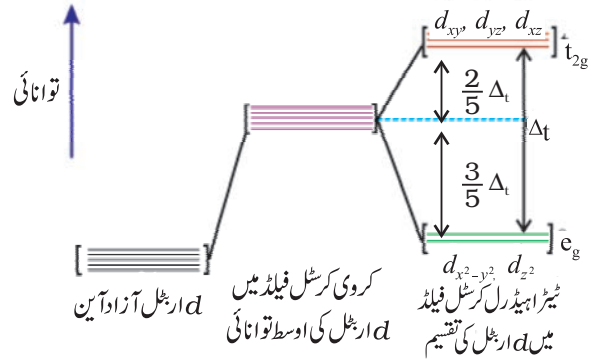
$$I^- < Br^- < SCN^- < Cl^- < S^{2-} < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < NCS^-$$
$$< edta^{4-} < NH_3 < en < CN^- < CO$$

اس قسم کا سلسلہ اسپیکٹرو کیمکل سریز کہلاتا ہے۔ یہ ایک تجرباتی طور پر متعین کیا ہوا سلسلہ ہے جو کہ مختلف لیگنڈ پر مشتمل کمپلیکس کے ذریعہ روشنی کے التصاق (Adsorption) پر مبنی ہے۔ آیئے ہم آکٹا ہیڈرل کوآرڈینیشن ہستیوں میں دھاتی آین کے d اربٹل میں الیکٹرانوں کی تفویض کرتے ہیں۔ واضح رہے کہ اکیلا d الیکٹران کم توانائی والے کسی ایک t_{2g} اربٹل میں جائے گا۔ d^2 اور d^3 کوآرڈینیشن ہستیوں میں d الیکٹران ہنڈ کے قاعدے کے مطابق t_{2g} اربٹل میں تنہا رہتے ہیں۔ d^4 آینوں کے لیے الیکٹرانی تقسیم کے دو ممکنہ نمونے ہوسکتے ہیں (i) چوتھا الیکٹران یا تو t_{2g} لیول میں داخل ہوگا اور وہاں موجود الیکٹران کے ساتھ جفتہ بنائے گا یا (ii) یہ جفتگی کی توانائی کی قیمت چکانے سے بچنے کے لیے eg لیول میں جگہ لے گا۔ ان میں سے کسی کا امکان ہوگا، اس کا انحصار کرسٹل فیلڈ تقسیم، Δ_0 اور جفتگی کی توانائی، p (p واحد اربٹل میں الیکٹران کی جفتہ سازی کے لیے درکار توانائی کو ظاہر کرتی ہے) کی نسبتی قدر پر ہے۔ دو صورتیں مندرجہ ذیل میں۔

(i) اگر $\Delta 0 < p$ ہے تو چوتھا الیکٹرون eg اربٹل میں سے کسی ایک میں داخل ہوگا اور تشکل $t_{2g}^3 e_g^1$ ہوگا۔ وہ لیگنڈ جن کے لیے $\Delta 0 < p$ ہے کمزور فیلڈ لیگنڈ (Weak Field Ligand) کہلاتا ہے اور ہائی اسپن کمپلیکس کی تشکیل کرتا ہے۔

(ii) اگر $\Delta 0 > p$ ہے تو یہ توانائی کے نقطہ نظر سے زیادہ موافق ہوگا کہ چوتھا الیکٹران کسی ایک t_{2g} اربٹل میں جائے اور تشکل $t_{2g}^4 e_g^0$ ہوگا۔ اس قسم کا اثر پیدا کرنے والے لیگنڈ مضبوط فیلڈ لیگنڈ (Strong Field Ligand) کہلاتے ہیں اور کم اسپن والے کمپلیکس بناتے ہیں۔

تحسیبات سے ظاہر ہوتا ہے کہ d^4 تا d^7 کوآرڈینیشن ہستیاں کمزور فیلڈ معاملوں کے مقابلے مضبوط فیلڈ کے لیے زیادہ مستحکم ہیں۔

(b) ٹیٹرا ہیڈرل کوآرڈینیشن ہستیوں میں کرسٹل فیلڈ تقسیم (Crystal field spliting in tetrahedral coordination entities)

ٹیٹرا ہیڈرل کوآرڈینیشن ہستیوں کی تشکیل میں d اربٹل کی تقسیم آکٹاہیڈرل فیلڈ تقسیم کے مقابلے معکوس اور چھوٹی ہوتی ہے (شکل 9.9)۔ یکساں دھات، یکساں لیگنڈ اور یکساں دھات۔ لیگنڈ فاصلہ لے لیے یہ کہا جاسکتا ہے کہ $\Delta t = (4/9) \Delta 0$ نتیجتاً اربٹل کی تقسیم توانائیاں اتنی زیادہ نہیں ہوتی کہ

شکل 9.9: ٹیٹرا ہیڈرل کرسٹل فیلڈ میں d اربٹل کی تقسیم

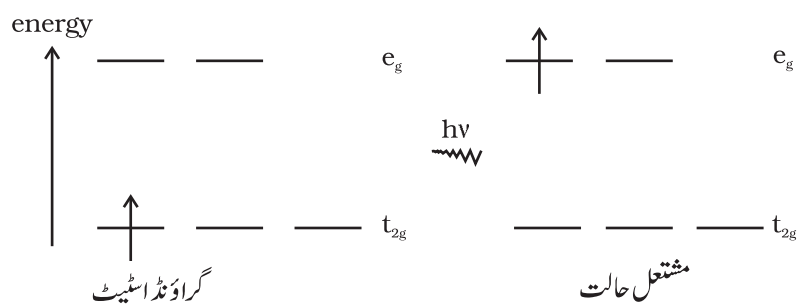
الیکٹرانوں کو جفتہ سازی کے لیے مجبور کر سکیں اس لیے کم اسپن (low spin) تشکل شاذونادر ہی نظر آتا ہے۔
'g' زیرنوشت کا استعمال آکٹاہیڈرل اور اسکوائر پلینر کامپلیکسوں کے لیے کیا جاتا ہے جن میں توازن کا مرکز ہوتا ہے ۔ چونکہ ٹیٹراہیڈرل کامپلیکس میں توازن نہیں ہوتا لہٰذا 'g' زیرنوشت کا استعمال توانائی کی سطحوں کے لیے نہیں کیا جاتا۔

9.5.5 کوآرڈینیشن مرکبات میں رنگ (Colour in Coordination Compounds)

گذشتہ اکائی میں ہم نے یہ پڑھا ہے کہ عبوری دھاتی کمپلیکس کی ایک امتیازی خصوصیت یہ ہے کہ وہ بہت زیادہ رنگوں میں پائے جاتے ہیں۔ اس کا مطلب یہ ہے کہ جب سفید روشنی ان سے ہوکر گزرتی ہے تو اس کا کچھ حصہ یہ جذب کر لیتے ہیں لہٰذا باہر آنے والی روشنی اب سفید نہیں ہرتی۔ کمپلیکس کا رنگ ان کے ذریعہ جذب ہونے والی روشن کا تکملہ ہوتا ہے۔ تکملی رنگ وہ رنگ ہے جو باقی ماندہ طول لہر (Wave Length) سے پیدا ہوتا ہے۔ اگر کمپلیکس کے ذریعہ ہری روشنی جذب ہوتی ہے تو یہ سرخ نظر آتا ہے۔ جذب ہونے والی مختلف طول لہر اور مشاہدہ کیے جانے والے رنگوں کے درمیان تعلق کو جدول 9.3 میں دکھایا گیا ہے۔

جدول **9.3** میں کچھ کوآرڈینیشن ہستیوں میں جذب ہونے والی روشنی کی طول لہر اور مشاہدہ کیے جانے والے رنگ کے درمیان تعلق

کوآرڈینیشن بستی	جذب ہونے والی روشنی کا طول لہر	جذب ہونے والی روشنی کا رنگ	کوآرڈینیشن ہستی کا رنگ
$[CoCl(NH_3)^5]^{2+}$	535	پیلا	وائلٹ
$[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$	500	نیلا ہرا	سرخ
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	475	نیلا	پیلا نارنجی
$[Co(CN)_6]^{3-}$	310	الٹراوائلٹ	ہلکا پیلا
$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$	600	سرخ	نیلا
$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$	498	نیلا ہرا	بینگنی

کوآرڈینیشن مرکبات میں رنگوں کی تشریح کرسٹل فیلڈ تھیوری کی بنیاد پر آسانی سے کی جاسکتی ہے۔ مثال کے طور پر کمپلیکس $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ کا رنگ بنفشی ہے۔ یہ ایک آکٹاہیڈرل کمپلیکس ہے جس میں دھاتی d اربٹل میں اکیلا الیکٹران (Ti^{3+} ایک $3d^1$ نظام ہے) کمپلیکس کی گراؤنڈ اسٹیٹ میں t_{2g} لیول میں ہے۔
اس الیکٹرون کے لیے دستیاب اس کے بعد والی اونچی حالت خالی eg لیول ہے۔ اگر کمپلیکس پیلے۔ ہرے خطے کی توانائی کی نظیری روشنی کو جذب کرتا ہے تو الیکٹران کو t_{2g} لیول سے eg لیول تک مشتعل کیا جاسکتا ہے ($t_{2g}{}^1e_g{}^0 \rightarrow t_{2g}{}^0e_g{}^1$)۔ نتیجتاً کمپلیکس بینگنی رنگ کا نظر آئے گا (شکل 9.10) کرسٹل فیلڈ تھیوری کے مطابق کوآرڈینیشن مرکبات کا رنگ الیکٹران کے d-d ٹرانزیشن سے ہوتا ہے۔

شکل **9.10**: $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ میں الیکٹران کا عبور

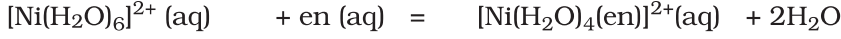
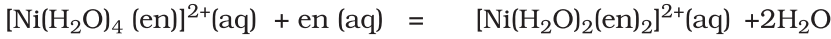
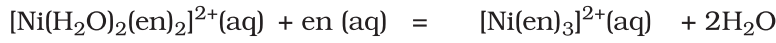
یہ نوٹ کرنا اہم ہے کہ لیگنڈ کی غیر موجودگی میں کرسٹل فیلڈ تقسیم کا عمل نہیں ہوتا یعنی شے بے رنگ ہوگی۔ مثال کے طور پر $[Ti(H_2O)_6]Cl_3$ کو گرم کر کے اس میں سے پانی علیحدہ کرنے کے بعد یہ رنگین ہو جاتا ہے۔ اسی طرح ناپیدہ $CuSO_4$ سفید ہوتا ہے لیکن $CuSO_4.5H_2O$ نیلے رنگ کا ہوتا ہے۔ کمپلیکس کے رنگ پر لیگند کا اثر $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ کمپلیکس پر غور کر کے واضح کیا جاسکتا ہے جو کہ نکل (II) کلورائڈ کو پانی میں حل کر کے تیار کیا جاتا ہے۔ اگر دو دندان لیگند ethane-1,2-diamine(en) کو دھیرے دھیرے مولر نسبتوں en:Ni, 1:1, 2:1, 3:1 میں ملایا جائے تو مندرجہ ذیل تعاملات ہوتے ہیں اور ان کے متعلقہ رنگ تبدیل ہوتے ہیں۔

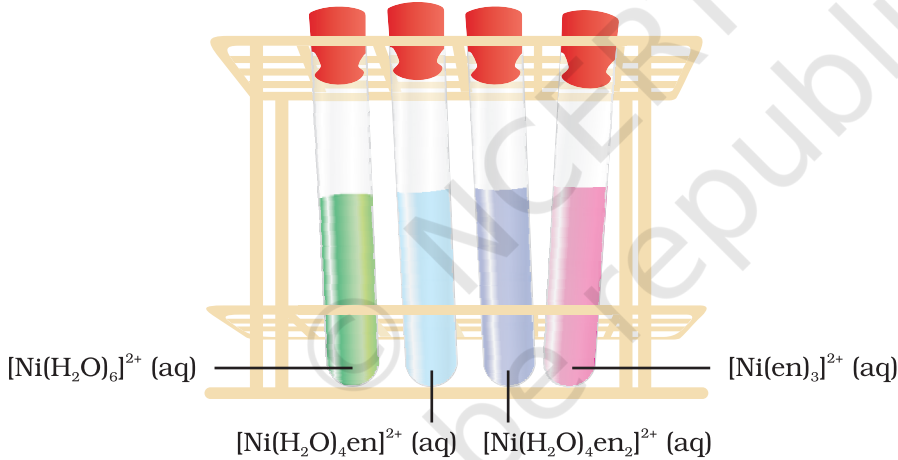
$$[Ni(H_2O)_6]^{2+}(aq) + en\,(aq) = [Ni(H_2O)_4(en)]^{2+}(aq) + 2H_2O$$

ہرا   ہلکا نیلا

$$[Ni(H_2O)_4(en)]^{2+}(aq) + en\,(aq) = [Ni(H_2O)_2(en)_2]^{2+}(aq) + 2H_2O$$

نیلا/بینگنی

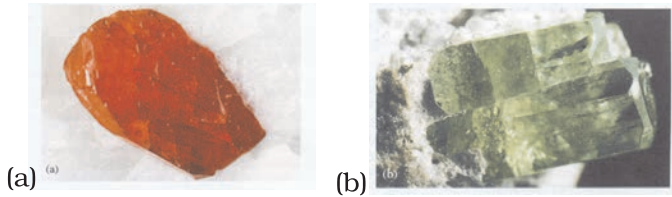
$$[Ni(H_2O)_2(en)_2]^{2+}(aq) + en\,(aq) = [Ni(en)_3]^{2+}(aq) + 2H_2O$$

بنفشی

اس تواتر کو شکل 9.11 میں دکھایا گیا ہے۔

شکل 9.11: ethane-1,2-diamine لیگند کے بڑھتے ہوئے عدد کے ساتھ نکل (iii) کے کمپلیکس کے آبی محلول

کچھ جواہرات کے رنگ (Colour of Some Gem Stones)

عبوری دھات آین کے d اربٹل میں الیکٹرانوں کے عبور سے رنگوں کا پیدا ہونا ہماری روزمرہ کی زندگی میں بکثرت پایا جاتا ہے۔ روبی (شکل 9.12(a)) ایلیومینیم آکسائڈ (Al_2O_3) ہے جو کہ 0.5-1% Cr^{3+} آین (d^3) پر مشتمل ہوتی ہے یہ آین Al^{3+} آینوں کی جگہ بے ترتیبی سے موجود ہوتے ہیں۔ ہم ان کرومیم (III) اسپشز ایلیومینیم لیٹس میں آکٹا

(a)

(b)

شکل 9.12: (a) روبی: یہ جوہر موگوک میانمار کے سنگ مرمر میں پایا گیا ہے۔ (b) انمیرالڈ (نیا): یہ جوہر میوزو، کولمبیا میں پایا گیا ہے۔

ہیڈرل کرومیم(III) کمپلیکس کے طور پر دیکھ سکتے ہیں۔ان مرکزوں پر d-d ٹرانزیشن کی وجہ سے روبی میں رنگ پیدا ہوتا ہے۔
پنا (Emerald) (شکل 9.12(b)) میں معدنی بیرل ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$) میں آکٹا ہیڈرل مقامات پر Cr^{3+} آین پائے جاتے ہیں۔
روبی کی انجذابی اسپیکٹرم میں جو بینڈ نظر آتے ہیں وہ بڑی طول لہر کی طرف شفٹ ہوجاتے ہیں۔اس وجہ سے پنا میں ہرے خطے میں روشنی کی ترسیل کرتا ہے۔

9.5.6 کرسٹل فیلڈ تھیوری کی حدود (Limitations of Crystal Field Theory)

کرسٹل فیلڈ ماڈل کے ذریعہ کوآرڈینیشن مرکبات کی تشکیل، ان کی ساخت رنگ اور مقناطیسی خصوصیات کو کامیابی کے ساتھ بڑی حد تک واضح کیا جاسکتا ہے۔تاہم یہ مفروضات کہ لیگند نقطہ چارج ہیں، یہ ظاہر کرتے ہیں کہ این آینی لیگند کے ذریعہ زیادہ تقسیمی اثر کا اظہار ہونا چاہیے۔این آینی لیگند درحقیقت اسپیکٹروکیمیکل سیریز کے نچلے سرے پر آتے ہیں۔ اس کے علاوہ یہ تھیوری لیگند اور مرکزی ایٹم کے درمیان بندش شریک گرفت خصوصیت کو تسلیم نہیں کرتی۔CFT کی یہ کچھ کمزوریاں ہیں جنھیں لیگند فیلڈ تھیوری اور مالیکیولر اربٹل تھیوری کی بنیاد پر واضح کیا جاسکتا ہے لیکن یہ اس کتاب کے مطالعہ کے دائرے سے باہر ہے۔

متن پر مبنی سوالات

9.5 ویلنس بانڈ تھیوری کی بنیاد پر واضح کیجیے کہ اسکوائر پلینر ساخت والا $[Ni(CN)_4]^{2-}$ آین پیرا مقناطیسی ہے۔

9.6 $[NiCl_4]^{2-}$ پیرامقناطیسی ہے جب کہ $[Ni(CO)_4]$ ڈایامقناطیسی ہے حالانکہ دونوں ٹیٹرا ہیڈرل ہیں۔کیوں؟

9.7 $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ مضبوط پیرامقناطیسی ہے جب کہ $[Fe(CN)_6]^{3-}$ کمزور پیرامقناطیسی ہے۔واضح کیجیے۔

9.8 وضاحت کیجیے کہ $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ایک اندرونی اربٹل کمپلیکس ہے جب کہ $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ ایک بیرونی اربٹل کمپلیکس ہے۔

9.9 اسکوائر پلینر $[Pt(CN)_4]^{2-}$ میں بغیر جوڑے کے الیکٹرانوں کی تعداد کا اندازہ لگایئے۔

9.10 ہیکسا ایکیو مینگنیز (II) آین میں پانچ بغیر جوڑے کے الیکٹران ہوتے ہیں جب کہ ہیکسا سائنو آین میں صرف ایک بغیر جوڑے کا الیکٹران ہوتا ہے۔کرسٹل فیلڈ تھیوری کی بنیاد پر اس کی وضاحت کیجیے۔

9.6 دھاتی کاربونل میں بندش (Bonding in Metal Carbonyls)

ہومولیپٹک کاربونل (صرف کاربونل لیگند پر مشتمل مرکبات) عبوری دھاتوں کے ذریعہ تشکیل پاتے ہیں۔ان کاربونل کی ساختیں سادہ اور واضح ہوتی ہیں۔ٹیٹرا کاربونل نکل(o) ٹیٹرا ہیڈرل ہوتا ہے، پنیٹا کاربونل آئرن(o) ٹرائی گونل بائی پیرامڈل جبکہ ہیک کاربونل کرومیم (o) آکسا ہیڈرل ہوتا ہے ڈیکا کاربونل ڈائی مینگنیز (0) دو اسکوائر پیرامڈل $Mn(CO)_5$ اکائیوں پر مشتمل ہوتا ہے۔یہ اکائیاں Mn – Mn بانڈ کے ذریعہ جڑے رہتے ہیں۔آکٹا کاربونل ڈائی کوبالٹ (o) میں دو Co - Co بانڈ میں ہر ایک کے درمیان ایک Co گروپ پُل کے طور پر ہوتا ہے (شکل 9.13)۔

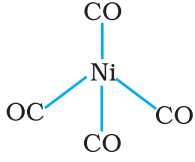
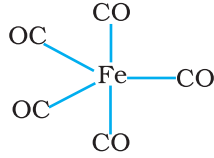
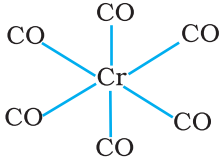
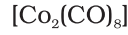
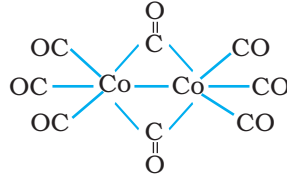
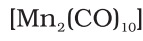
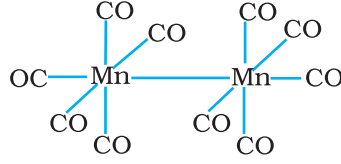
دھاتی کاربونل میں دھاتی کاربن بانڈ s اور p دونوں خصوصیات کے حامل ہوتے ہیں۔M–C σ بانڈ کاربونل گروپ کے کاربن کے ذریعہ الیکٹرانوں کا ایک لون جوڑا دھات کے خالی اربٹل کے ذریعہ ایک الیکٹران کا

$Ni(CO)_4$
ٹیٹرا ہیڈرل

$Fe(CO)_5$
ٹرائی گونل بائی پیرامڈل

$[Co_2(CO)_8]$

$Cr(CO)_6$ آکٹاہیڈرل

$[Mn_2(CO)_{10}]$

شکل 9.13 : نمائندہ ہومو لیپٹک دھاتی کاربونل کی ساختیں

سنرجک بندش

شکل 9.14 : کاربونل کمپلیکس میں سنرجک بندش باھمی عملوں کی مثالیں

جوڑا کاربن مونوآکسائڈ کے خالی اینٹی بانڈنگ π M – C بانڈ دھات کے بھرے ہوئے d اربٹل کے ذریعہ ایک الیکٹران کا جوڑا کاربن مونو آکسائڈ کے خالی اینٹی بینڈنگ π^* اربٹل میں عطیہ دینے سے بنتا ہے۔ دھات کے ساتھ لیگند کی بندش ایک synergic اثر پیدا کرتی ہے جو Co اور دھات کے درمیان بانڈ کو مضبوط بناتا ہے (شکل 9.14)۔

9.7 کوآرڈینیشن مرکبات کی اہمیت اور اطلاق (Importance and Applications of Coordination Compounds)

کوآرڈینیشن مرکبات کی کافی اہمیت ہے۔ یہ مرکبات معدنیات، نباتات اور حیوانات کی دنیا میں وسیع پیمانے پر موجود ہیں اور تجزیاتی کیمیا، فلز کاری، حیاتیاتی نظاموں، صنعت اور ادویہ کے شعبے میں کئی اہم افعال انجام دیتے ہیں۔ ان کا ذیل میں بیان کیا گیا ہے۔

- کیفیتی اور مقداری کیمیائی تجزیہ میں کوآرڈینیشن مرکبات کے متعدد استعمال ہیں۔ رنگین معاملات دھاتی آینوں کے ساتھ متعدد لیگند (خاص طور سے Chelating Ligand) کے کوآرڈینیشن ہستیوں کی تشکیل کے نتیجے میں ہوتے ہیں۔ یہ تعاملات تجزیہ کے کلاسیکی اور آلاتی طریقوں کے ذریعے دھاتی آینوں کی سمت اور اندازہ کرنے کی بنیاد ہے۔ اس قسم کے ریجنٹ کی مثالیں ہیں۔ EDTA، (dimethylglyoxime) DMG، α–nitroso–β–naphthol کیوپران وغیرہ۔
- پانی کی سختی کا تخمینہ Na_2EDTA کے ساتھ سادہ ٹائٹریشن کے ذریعہ کیا جاتا ہے۔ Ca^{2+} اور Mg^{2+} آین EDTA کے ساتھ مستحکم کمپلیکس بناتے ہیں۔ ان آینوں کا انتخابی تخمینہ کیلشیم اور میگنیشیم کمپلیکس کے استحکام مستقلوں میں فرق کی بنیاد پر کیا جاسکتا ہے۔

- چاندی، سونا جیسی دھاتوں کے اہم استخراجی عملوں میں کمپلیکس کا استعمال ہوتا ہے۔ مثال کے طور پر سونا، آکسیجن اور پانی کی موجودگی میں سائنائڈ سے تعامل کے آبی میں محلول کوآرڈینیشن ہستی $[Au(CN)_2]^-$ کی تشکیل کرتا ہے۔ اس محلول میں زنک ملا کر سونے کو دھاتی شکل میں علیحدہ کیا جاسکتا ہے۔ (اکائی 6)۔
- اسی طرح دھاتوں کی تخلیص کا عمل ان کے کوآرڈینیشن مرکبات بنا کر اور پھر انھیں تحلیل کر کے انجام دیا جاسکتا ہے۔ مثال کے طور پر غیر خالص نکل کو $[Ni(CO)_4]$ میں تبدیل کیا جاتا ہے جس کی تحلیل کر کے خالص نکل حاصل کرتے ہیں۔
- حیاتیاتی نظاموں میں کوآرڈینیشن مرکبات کی بہت اہمیت ہے۔ ضیائی تالیف کے لیے ذمہ دار پگمنٹ کلوروفل میگنیشیم کا کوآرڈینیشن مرکب ہے۔ خون کا سرخ پگمنٹ یعنی ہیموگلوبن جو کہ آکسیجن کا حامل ہے وہ بھی آئرن کا کوآرڈینیشن مرکب ہے۔ وٹامن B_{12}، سائنا کوبیلا مائن (CyanCobalamine) جو کہ antipernicious anaemia factor کو بالٹ کا کوآرڈینیشن مرکب ہے۔ حیاتیاتی اہمیت کے حامل دھاتی آینوں پر مشتمل دیگر کوآرڈینیشن مرکبات انزائم ہیں۔ جیسے کاربوکسی پیپٹا ئڈیز carboxypeptidase A اور کاربونک این ہائڈریز (حیاتیاتی نظاموں کے وسیط)
- کئی صنعتی اعمال میں کوآرڈینیشن مرکبات کا استعمال بطور وسیط کیا جاتا ہے۔ مثلاً رھوڈیم کمپلیکس $[(Ph_3P)_3RhCl]$، ایک ولکنسن وسیط جو کہ alkenes کے ہائڈروجینیشن میں استعمال کیا جاتا ہے۔
- اشیا پر سونے اور چاندی کی ملمع کاری سادہ دھاتی آینوں کے محلول سے کرنے کے مقابلے کمپلیکس $[Ag(CN)_2]^-$ اور $[Au(CN)_2]^-$ کے محلولوں کے ذریعہ زیادہ آسانی سے اور ہموار طور پر ہوتی ہے۔
- بلیک اینڈ وہائٹ فوٹوگرافی میں ڈیویلپ کی ہوئی فلم کا فکیشن ہائپو محلول دھوکر کیا جاتا ہے جو کہ غیر تحلیل شدہ AgBr کو حل کر کے کمپلیکس $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ بناتا ہے۔
- کیلیٹ تھیریپی (Chelate Therapy) میں بڑھتی ہوئی دلچسپی کا استعمال ادویاتی کیمیا میں ہے۔ نباتاتی رحیوانی نظاموں میں دھاتوں کے زہریلے تناسب میں موجودگی کی وجہ سے پیدا ہونے والے مسئلوں کا علاج اس کی ایک مثال ہے۔ اس طرح کاپر اور آئرن کی زیادتی کو ان کے ذریعہ کیلیٹنگ لیگند (D–penicillamine اور desferrioxime) کے ساتھ کوآرڈینیشن مرکبات بنا کر دور کیا جاتا ہے۔ لیڈر کے ذریعے پیدا ہونے والی سمیت کا علاج EDTA کا استعمال کر کے کیا جاتا ہے۔ پلیٹنم کے کچھ کوآرڈینیشن مرکبات ٹیومر کی بڑھوتری کو مؤثر طور پر روک دیتے ہیں۔ مثالیں ہیں: cis-platin اور متعلقہ مرکبات۔

خلاصہ

کوآرڈینیشن مرکبات کی کیمسٹری جدید غیر نامیاتی کیمسٹری کا ایک اہم اور مبارزاتی شعبہ ہے۔ پچھلے پچاس برسوں کے دوران جو پیش رفت ہوئی ہے اس سے بندش کے ماڈل اور سالماتی ساخت کے نئے تصورات کو فروغ ملا ہے۔ کیمیائی صنعت اور حیاتیاتی نظاموں میں عمل پیرا فاصل اجزا کے معاملے میں ایک زندہ بصیرت حاصل ہوئی ہے۔

کوآرڈینیشن مرکب کی تشکیل، تعاملات، ساخت اور بندش کی باضابطہ تشریح کی کوشش سب سے پہلے اے ورنر کی ذریعہ کی گئی۔ ان کے نظریہ کے مطابق کوآرڈینیشن مرکبات میں دھاتی آین دو قسم کی گرفت (پرائمری اور سیکنڈری) کا استعمال کرتے ہیں۔ کیمسٹری کی جدید زبان میں ان گرفت کو بالترتیب آینی اور غیر آینی (شریک گرفت) کہا جاتا ہے۔ آئسو میرزم کی خصوصیت کا استعمال کرکے ورنر نے متعدد کوآرڈینیشن مرکبات کی جیومیٹریائی اشکال کے بارے میں پیشین گوئی کی ہے۔

ویلنس بانڈ تھیوری(VBT) کوآرڈینیشن مرکبات کی تشکیل، مقناطیسی طرز عمل اور جیومیٹریائی اشکال کی نمایاں کامیابی کے ساتھ تشریح کرتی ہے۔ پھر بھی یہ نظریہ کوآرڈینیشن مرکبات کے مقناطیسی طرز عمل کی مقداری ترجمانی کرنے میں ناکام رہا ہے اور ان مرکبات کی آپٹکل خصوصیات کے بارے میں کچھ بھی کہنے سے قاصر ہے۔

کوآرڈینیشن کی کرسٹل فیلڈ تھیوری کوآرڈینیشن مرکبات میں موجود مرکزی ایٹم/آین کے d اربٹل کی توانائیوں کی تنزلی پر پڑنے والے مختلف کرسٹل فیلڈ کے اثر (لیگند کو نقطہ چارج مانتے ہوئے ان کے ذریعہ لگنے والا اثر) پر مبنی ہے۔ مضبوط اور کمزور کرسٹل فیلڈ میں d اربٹل کی تقسیم سے مختلف الیکٹرانی تشکل حاصل ہوتے ہیں۔ اس تھیوری کی مدد سے کوآرڈینیشن ہستیوں میں موجود دھاتی ایٹم/آین کے d اربٹل کی توانائیوں میں علیحدگی، مقناطیسی مومنٹ نیز اسپیکٹرل اور استحکام پیرامیٹر کے مقداری تخمینہ میں مدد ملتی ہے۔ لیکن یہ مفروضہ کہ لیگند نقطہ چارج ہے، کئی نظریاتی مشکلات پیدا کرتا ہے۔ دھاتی کاربونل میں دھات۔ کاربن بانڈ σ اور π دونوں خصوصیات کا حامل ہوتا ہے۔ لیگند کا دھات کے ساتھ σ بانڈ اور دھات کا لیگند کے ساتھ π بانڈ ہوتا ہے۔ یہ مخصوص بندش دھاتی کاربونل کے استحکام کا سبب ہے۔

کوآرڈینیشن مرکبات کی بہت اہمیت ہے۔ یہ مرکبات حیاتی نظاموں کے جاندار اجزا کی ساخت اور افعال کے تئیں تنقیدی بصیرت فراہم کرتے ہیں کوآرڈینیشن مرکبات کے فلز کاری عملوں، تجزیاتی اور ادویاتی کیمیا میں متعدد استعمال ہیں۔

مشقیں

9.1 ورنر کے تصورات پر مبنی کوآرڈینیشن مرکبات میں بندش کی تشریح کیجیے۔

9.2 $FeSO_4$ محلول کی $(NH_4)_2SO_4$ محلول کے ساتھ 1:1 مولر نسبت میں آمیزش سے Fe^{2+} کا ٹیسٹ دیتا ہے لیکن $CuSO_4$ محلول کی آبی امونیا کے ساتھ 1:4 مولر نسبت میں آمیزش سے Cu^{2+} کا ٹیسٹ حاصل نہیں ہوتا۔ واضح کیجیے کیوں؟

9.3 مندرجہ ذیل ہر ایک کی دو مثالوں کے ساتھ وضاحت کیجیے۔

کوآرڈینیشن ہستی، لیگند، کوآرڈینیشن نمبر، کوآرڈینیشن پالی ہیڈرن ہومولیپٹک اور ہیٹرولیپٹک۔

9.4 یک دندان (Unidentate)، دو دندان (Didentate) اور ایمبی ڈینٹیٹ لیگند سے کیا مراد ہے؟ ہر ایک کی دو مثالیں دیجیے۔

9.5 مندرجہ ذیل کوآرڈینیشن ہستیوں میں دھات کا آکسیڈیشن نمبر معلوم کیجیے۔

(i) $[Co(H_2O)(CN)(en)_2]^{2+}$ (ii) $[CoBr_2(en)_2]^+$ (iii) $[PtCl_4]^{2-}$ (iv) $K_3[Fe(CN)_6]$ (v) $[Cr(NH_3)_3Cl_3]$

9.6 IUPAC کے مطابق مندرجہ ذیل کے فارمولے لکھیے۔

(i) Tetrahydroxozincate(II)
(ii) Potassium tetrachloridopalladate(II)
(iii) Diamminedichloridoplatinum(II)
(iv) Potassium tetracyanidonickelate(II)
(v) Pentaamminenitrito-O-cobalt(III)
(vi) Hexaamminecobalt(III) sulphate
(vii) Potassium tri(oxalato)chromate(III)
(viii) Hexaammineplatinum(IV)
(ix) Tetrabromidocuprate(II)
(x) Pentaamminenitrito-N-cobalt(III)

9.7 IUPAC کے مطابق مندرجہ ذیل کے باقاعدہ نام لکھیے۔

(i) $[Co(NH_3)_6]Cl^3$ (ii) $[Pt(NH_3)_2Cl(NH_2CH_3)]Cl$ (iii) $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$
(iv) $[Co(NH_3)_4Cl(NO_2)]Cl$ (v) $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ (vi) $[NiCl_4]^{2-}$
(vii) $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ (viii) $[Co(en)_3]^{3+}$ (ix) $[Ni(CO)_4]$

9.8 کوآرڈینیشن مرکبات کی ممکنہ آئسومیرزم کی اقسام لکھیے۔ ہر ایک کی ایک ایک مثال بھی دیجیے۔

9.9 مندرجہ ذیل کوآرڈینشین ہستیوں میں کتنی جیومیٹریکل آئسومیرزم ممکن ہیں؟

(i) $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ (ii) $[Co(NH_3)_3Cl_3]$

9.10 مندرجہ ذیل میں آپٹکل آئسومر کی ساختیں بنائیے۔

(i) $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ (ii) $[PtCl_2(en)_2]^{2+}$ (iii) $[Cr(NH_3)_2Cl_2(en)]^+$

9.11 مندرجہ ذیل کے سبھی آئسومر (جیومیٹریکل اور آپٹکل) بتائیے۔

(i) $[CoCl_2(en)_2]^+$ (ii) $[Co(NH_3)Cl(en)_2]^{2+}$ (iii) $[Co(NH_3)_2Cl_2(en)]^+$

9.12 $[Pt(NH_3)(Br)(Cl)(py)]$ کے تمام جیومیٹریکل آئسومر لکھیے اور ان میں سے کتنے آپٹکل آئسومر ہیں؟

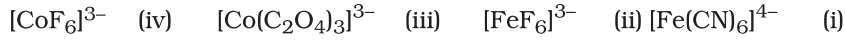
9.13 آبی کاپر سلفیٹ محلول (نیلا رنگ) دیتا ہے:

(i) آبی پوٹاشیم فلورائڈ کے ساتھ ہرا سوب

(ii) آبی پوٹاشیم کلورائڈ کے ساتھ چمکدار ہرا محلول۔ ان تجرباتی نتائج کی تشریح کیجیے۔

9.14 جب آبی کاپر سلفیٹ محلول میں آبی KCN کو وافر مقدار میں ملایا جاتا ہے تو کس کوآرڈینیشن ہستی کی تشکیل ہوتی ہے؟ جب اس محلول سے H2SCg کو گزارا جاتا ہے تو کاپر سلفائڈ کا رسوب کیوں نہیں حاصل ہوتا؟

9.15 ویلنس بانڈ تھیوری کی بنیاد پر مندرجہ ذیل کوآرڈینیشن ہستیوں میں بندش کی نوعیت پر بحث کیجیے؟

(i) $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (ii) $[FeF_6]^{3-}$ (iii) $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ (iv) $[CoF_6]^{3-}$

9.16 آکٹاہیڈرل کرسٹل فیلڈ میں d اربٹل کی تقسیم کو شکل کی مدد سے ظاہر کیجیے۔

9.17 اسپیکٹروکیمکل سیریز کیا ہے؟ کمزور فیلڈ لیگاند اور مضبوط فیلڈ لیگاند کے درمیان فرق کی تشریح کیجیے۔

9.18 کرسٹل فیلڈ تقسیم توانائی کیا ہے؟ ایک کوآرڈینشین ہستی میں d اربٹل کے حقیقی تشکل کا تعین Do کی وسعت سے کس طرح ہوتا ہے؟

9.19 $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ پیرا مقناطیسی ہے جب کہ $[Ni(CN)_4]^{2-}$ کے رنگ مختلف ہوتے ہیں۔ کیوں؟

9.20 $[N_i(H_2O)_6]^{2+}$ کا ایک محلول ہرا ہے لیکن $Na^+[N_i(CN)_4]^{2-}$ کا محلول بے رنگ ہے۔ واضح کریں

9.21 $[F_e(H_2O)_6]^{2+}$ اور $[F_e(H_2O)_6]^{2+}$ کے رنگو کے تحلیل شدہ محلول میں موجود ہیں۔ کیوں؟

9.22 دھاتی کاربونل میں بندش کی نوعیت پر بحث کیجیے۔

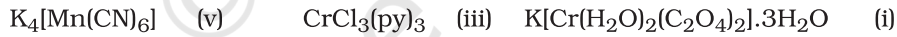
9.23 مندرجہ ذیل کمپلیکس مرکبات میں تکسیدی حالت، d اربٹل کا قبضہ اور مرکزی دھاتی آین کا کوآرڈینیشن نمبر معلوم کیجیے۔

(i) $K_3[Co(C_2O_4)_3]$ (iii) $(NH_4)_2[CoF_4]$

(ii) cis-$[Cr(en)_2Cl_2]Cl$ (iv) $[Mn(H_2O)_6]SO_4$

9.24 مندرجہ ذیل ہر ایک کمپلیکس مرکب کا IUPAC نام لکھیے اور تکسیدی حالت، الیکٹرانی تشکل نیز کوآرڈینشین نمبر کو ظاہر کیجیے۔ کمپلیکس کی اسٹیریو کیمسٹری اور مقناطیسی مومنٹ بھی بتائیے۔

(i) $K[Cr(H_2O)_2(C_2O_4)_2].3H_2O$ (iii) $CrCl_3(py)_3$ (v) $K_4[Mn(CN)_6]$

(ii) $[Co(NH_3)_5Cl\text{-}]Cl_2$ (iv) $Cs[FeCl_4]$

9.25 کرسٹل فیلڈ تھیوری کی بنیاد پر کمپلیکس $[T_i(H_2O)_6]^{3+}$ کے بینگنی رنگ کی وضاحت کیجیے۔

9.26 کیلیٹ اثر (Chelate Effect) سے کیا مراد ہے؟ ایک مثال پیش کیجیے۔

9.27 مندرجہ ذیل میں کوآرڈینشن مرکبات کے کردار پر مختصر بحث کیجیے۔ مثال بھی پیش کیجیے۔

(i) حیاتیاتی نظام (ii) تجزیاتی کیمیا

(iii) ادویاتی کیمیا اور (iv) دھاتوں کا استخراج رفلزکاری

9.28 محلول میں $CoCNH_3$ سے کتنے آین پیدا ہوں گے؟

(i) 6 (ii) 4 (iii) 3 (iv) 2

9.29 مندرجہ ذیل میں سے کس کے مقناطیسی مومنٹ کی قدر سب سے زیادہ ہے؟

(i) $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ (ii) $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ (iii) $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$

9.30 $[Co(CO)_4]$ میں کوبالٹ کا تکسیدی عدد ہے:

(i) +1 (ii) +3 (iii) −1 (iv) −3

9.31 مندرجہ ذیل میں سے سب سے زیادہ مستحکم کمپلیکس کون سا ہے؟

(i) $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ (ii) $[Fe(NH_3)_6]^{3+}$ (iii) $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ (iv) $[FeCl_6]^{3-}$

9.32 مندرجہ ذیل کے لیے مرئی خطہ میں انجذاب کے طول لہر کی صحیح ترتیب کیا ہے؟

$[Ni(NO_2)_6]^{4-}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$

متن پر مبنی کچھ سوالوں کے جوابات

9.1 (i) $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]Cl_3$ (iv) $[Pt(NH_3)BrCl(NO_2)]^-$

(ii) $K_2[Ni(CN)_4]$ (v) $[PtCl_2(en)_2](NO_3)_2$

(iii) $[Cr(en)_3]Cl_3$ (vi) $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$

9.2 (i) ہیکسا امین کوبالٹ (iii) کلورائڈ

(ii) پینٹا امین کلورائڈو کوبالٹ (iii) کلورائڈ

(iii) پوٹاشیم ہیکسا سائنو فیریٹ (iii)

(iv) پوٹاشیم ٹرائی آکسالیٹو فیریٹ (iii)

(v) پوٹاشیم ٹیٹرا کلورائڈو پیلیڈیٹ (ii)

(vi) ڈائی امین کلورائڈو (میتھین امین) پلیٹنم (ii) کلورائڈ

9.3 (i) cis کے لیے جیومیٹریکل (*trans-, cis*) اور آپٹیکل دونوں آئسومر کا وجود ہے۔

(ii) دو آپٹیکل آئسومر ہو سکتے ہیں۔

(iii) 10 ممکنہ آئسومر ہیں۔ اشارہ: جیومیٹریکل، آیونائزیشن اور بندشی آئسومر ممکن ہیں۔)

(iv) جیومیٹریکل (*trans-, cis-*) آئسومر ہو سکتے ہیں۔

9.4 آیونائزیشن آئسومر پانی میں حل ہو کر مختلف آین بناتے ہیں اور اس طرح مختلف ریجنٹ کے ساتھ مختلف طریقوں سے تعامل کرتے ہیں۔

$[Co(NH_3)_5Br]SO_4 + Ba_2+ \rightarrow BaSO_4\ (s)$

$[Co(NH_3)_5SO_4]Br + Ba_2+ \rightarrow$ No reaction

$[Co(NH_3)_5Br]SO_4 + Ag+ \rightarrow$ No reaction

$[Co(NH_3)_5SO_4]Br + Ag+ \rightarrow AgBr\ (s)$

9.6 $Ni(CO)_4$ میں،Ni صفر تکسیدی حالت میں ہے جب کہ $NiCl_4^{2-}$ میں یہ 2+ تکسیدی حالت میں ہے۔CO لیگاند کی موجودگی میں Ni کے بغیر جوڑے کے d الیکٹران جوڑا بناتے ہیں لیکن کیونکہ Cl ایک کمزور لیگاند ہے لہٰذا یہ بغیر جورے کے الیکٹرانوں کی جفتہ سازی میں ناکام رہتا ہے۔

9.7 -CN (مضبوط لیگاند) کی موجودگی میں $3d$ الیکٹرانوں کی جفتہ سازی ہوجاتی ہے اور صرف ایک بغیر جوڑے کا الیکٹران باقی رہتا ہے۔d_2sp^3 مخلوطیت ہے جس سے اندرونی اربٹل کمپلیکس بنتے ہیں۔H_2O (ایک کمزور لیگاند) کی موجودگی میں $3d$ الیکٹرانوں کی جفتہ سازی نہیں ہو پاتی۔sp_3d_2 مخلوطیت ہے اور بیرونی اربٹل مرکبات بنتے ہیں جو کہ پانچ بغیر جوڑے کے الیکٹرانوں پر مشتمل ہوتے ہیں اسی لیے یہ بہت زیادہ پیرامقناطیسی ہے۔

9.8 NH_3 کی موجودگی میں، 3d الیکٹرانوں کی جفتہ سازی ہوجاتی ہے اور دو d اربٹل خالی رہتے ہیں جس سے d_2sp_3 مخلوطیت وجود میں آتی ہے اور $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ کے معاملے میں اندرونی اربٹل کمپلیکس بنتے ہیں۔

$Ni(NH_3)_6^{2+}$ میں، Ni کی تکسیدی حالت 2+ ہے اور اس کا تشکل d^8 ہے ملوث مخلوطیت sp_3d ہے جس سے بیرونی اربٹل کمپلیکس بنتے ہیں۔

9.9 اسکوائر پلینر شکل کے لیے مخلوطیت dsp^2 ہے۔اس طرح $5d$ اربٹل میں الیکٹرانوں کی جفتہ سازی ہوجاتی ہے جس سے dsp^2 مخلوطیت کے لیے ایک d اربٹل خالی رہ جاتا ہے۔اس طرح کوئی بھی بغیر جوڑے کا الیکٹران نہیں ہے۔